

解 説

新規遷移金属多窒化物の超高压高温合成と
圧縮および熱膨張特性

長谷川 正, 浅野 秀斗, 張 仲景, 佐々木 拓也, 丹羽 健

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻

(受取日: 2022年11月16日, 受理日: 2022年12月12日)

High Temperature and Pressure Synthesis, Compression Behaviors
and Thermal Expansion of Novel Transition Metal Nitrides

Masashi Hasegawa, Shuto Asano, Chung-Ching Chang, Takuyta Sasaki, and Ken Niwa

Department of Materials Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University

(Received Nov. 16, 2022; Accepted Dec. 12, 2022)

Pressure is one of the thermodynamic parameters together with the temperature to control the stability of materials. Ultra-high pressure in more than GPa regions allows us to obtain novel transition metal nitrides. This review shows a synthesis system under ultra-high pressures and high temperatures called laser-heating diamond anvil cell system in the first part. Then, our recent research results of the first synthesis of a novel niobium nitride, U_2S_3 -type Nb_2N_3 are described. In the second part, compression and thermal expansion behaviors of the U_2S_3 -type Nb_2N_3 are shown and compared with each other. Besides, the high pressure in-situ XRD and low temperature in-situ XRD measurement systems in the Aichi Synchrotron Radiation Center (Aichi SR) are also described briefly.

Keywords: transition metal nitride, high pressure synthesis, diamond anvil cell, laser heating, compression behavior, thermal expansion

1. はじめに

金属酸化物の新物質の合成や特性に関する研究は、基礎・応用の両面から様々な分野の研究者によって進められ、これまで膨大な成果が報告されている。これに対し、金属窒化物の新物質に関わる研究はかなり限定されている。しかしながら、金属窒化物は、特異な物理的・化学的特性を示し、酸化物に比べて様々な点で勝るとも劣らぬ興味深い物質群である。周期律表の金属元素に応じて、金属結合、共有結合、イオン結合といった多様な結合様式をとり、それぞれが特有の物性を示す。そのため、実用上も重要な物質群である。特に、遷移金属の窒化物は磁性、超伝導、半導体性、超硬質性、負熱膨張、撥水性、触媒特性などの様々な興味深い特性を示しこれまでも研究が進められているが、GaNに代表される13族窒化物半導体や遷移金属酸化物に比べ、研究報告例は比較にならないほど少ない。

その理由は、従来の合成手法を用いた場合、遷移金属窒化物の合成が容易ではないためである。その最大の要因は、窒素分子 N_2 は 941 kJ mol^{-1} という高い結合エネルギーを有しているため、通常窒化物の合成には高温での合成が必要となるが、一方で、遷移金属窒化物は常圧高温で容易に分解してしまうからである。新物質の創製は新物性の発見につながるばかりか、ひいては新学術の創成という大きな

展開をもたらす。遷移金属窒化物においても、新物質の創製と新物性の開拓が進展することが期待される。

ダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell : DAC) を用いた数十 GPa 以上の超高压力下での直接窒化法を用いた遷移金属窒化物の超高压合成は、2000年頃から報告され、新物質の創製や系統的な研究が報告されてきた。当初の研究は、例えば Zerr らや Hasegawa and Yagi による文献を見ていただきたい。^{1,2)} その後、超高压合成によって、常圧下では窒素に対して不活性である白金族金属の窒化物が初めて合成され、しかも二窒化物として合成されたことから世界中の無機化学・材料科学・固体物理学・高圧力科学などの様々な分野の研究者から注目を集め、遷移金属多窒化物の新物質合成が世界中で一気に開始された。³⁻⁹⁾ 現在では、Fig.1 に示すような理論予測されていなかった W_7N_{12} といった複雑な構造の多窒化物をはじめ、¹⁰⁾ ほとんどの遷移金属について、さらには 14, 15 族元素などの多くの金属元素について、新しい多窒化物 (窒素不定比性ではなく、金属と窒素の定比が 1 を超える窒化物) が次々と合成されている。^{11,12)} さらに、我々のグループでは、放射光電子分光測定による電子構造の解明や、¹³⁾ 厚さ 300 nm ほどの多結晶 PtN_2 薄膜を超高压下で基板上に合成し、電気伝導性や可視光反射率を評価することにも成功した。¹⁴⁾ このように、これらの遷移金属多窒化物は、窒素間一重結合の形成、常圧

常温での高い準安定性と結晶性、ダイヤモンドに匹敵する超硬質性、金属・半導体・絶縁体という多様な電子構造、強磁性の可能性など多くの特異かつ魅力的な特徴を有しており、金属多窒化物という新しい物質群の物質科学を創成することとなった。

ここでは、我々のグループが最近合成に成功した新しい遷移金属多窒化物である Nb_2N_3 について、合成と圧縮特性および熱膨張特性について報告する。¹⁵⁾ 合成については、ダイヤモンドアンビルセルと赤外レーザー加熱を組み合わせた超高压超高温発生システムについても紹介する。圧縮特性と熱膨張特性は物質の重要な物理特性であり、基礎研究のみならず材料工学上も興味深い。高温高压下で合成された金属多窒化物の圧縮特性に関する報告は多い一方、熱膨張特性に関する報告は未だなく、同物質群研究の新たな展開を図る意味でも、熱膨張特性の測定意義は大きい。本研究では、圧縮特性と熱膨張特性は圧力と温度に対する物質の格子定数の変化から評価したが、ともに放射光施設あいちシンクロトロン光センターBL2S1においてその場測定により求めた。ここでは、このビームラインのX線回折測定システムについても簡単に紹介したい。なお、紙面が限られているため、詳細は関係する各文献を参考にさせていただきたい。

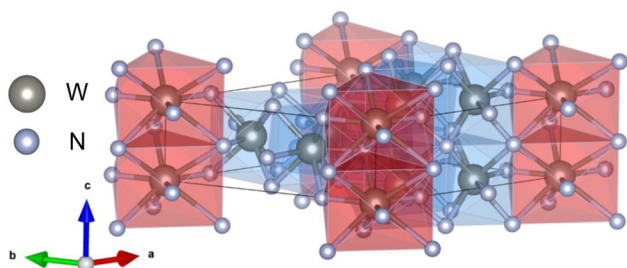


Fig.1 Crystal structure of U_7Te_{12} -type W_7N_{12} .



Fig.2 Photograph of lever-type diamond anvil cell (DAC) called "KUJIRA-type".

2. ダイヤモンドアンビルセル・レーザー加熱システム (LH-DAC)

DACは使用目的によって様々なタイプが用いられる。数十GPa以上の超高压領域の発生には、レバータイプのDACがよく用いられる。¹⁶⁾ レバーの形は様々であり、Fig.2の写真に示したような形の場合、その外観から日本では“クジ

ラ型”と呼ばれている。Fig.2の写真でわかるように、よく知られた大型プレスとは全く異なり、手のひらの上に乗るほどの小さな装置である。DACは一对の対向するダイヤモンドの間に試料を挟み込んで押しつけるだけという非常に簡単な原理で超高压を発生させることができる装置である。実際には、Fig.3にあるように一对のダイヤモンドの間にガasketと呼ばれる試料空間用の小さな穴のあいた金属板を置き、密閉状態にして試料を超高压状態にする。アンビル用のダイヤモンドは一般に宝石用の天然のダイヤモンドを使用するが、目的によって人工ダイヤモンドを使用する。アンビルの先端をカットした面をキュレット面と呼ぶ。キュレットサイズは当然ながら求める圧力に依存するが、直径250~600 μm 程度のサイズがよく使用される。最近では、セル部のみで圧力調整が可能なタイプもある。圧力は主に次の方法で決定される。1つは試料部に入れたルビーの蛍光スペクトルの圧力依存性を利用するルビー蛍光法と呼ばれる方法であり、もう1つは試料部に入れた圧力標準物質の格子体積を同時に求め、実験や理論を使って求めた標準物質の状態方程式(体積・圧力・温度の関係式)から決定する方法である。通常、NaClやAuなどの単純な結晶構造で相転移せず化学的に安定な物質が使われる。一般には簡便なルビー蛍光法を用いる場合が多いが、高压その場X線回折測定をする場合は、状態方程式から決定する方法もよく利用される。²⁰⁻²²⁾

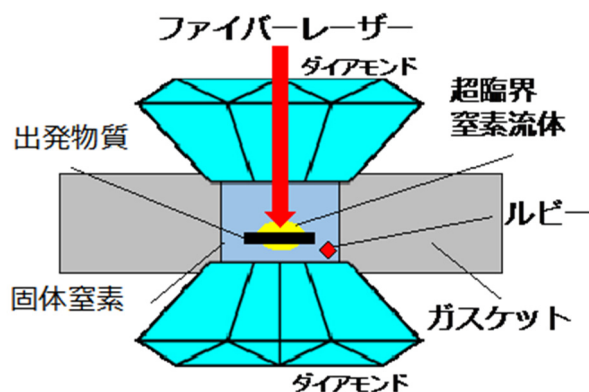


Fig.3 Schematic illustration around sample room of diamond anvil cell for synthesizing metal nitride.

原理的には、キュレットサイズを小さくすれば圧力をより高めることができる。現在では、アンビル部に工夫を施して、メガバル (約100 GPa) 以上の超高压も安定して発生することが可能となり、300 GPa以上の超超高压も発生できるようになってきた。DACを用いた高压発生技術は1960年頃に開発され、その歴史はまだ浅く、たった60年ほどである。¹⁷⁾ DACはもともと地球科学の分野で進化し、その後固体物理学の分野でも利用されるようになり、近年では、様々な元素の高压超伝導の研究などがなされた。¹⁸⁾ 最近では、超高压下において超伝導転移温度が室温に迫る成果も報告され、高压科学のみならず物性物理学においても注目されている。¹⁹⁾ これに対し、化学の分野ではあまり注目されることがなく、主に相転移を研究対象とした固体化学の分野で利用されてきたが、最近では無機合成化学の分野でも注目されつつあり、物質科学全般に広がりつつある。そのため最近では、高圧力科学の国際会議のみならず、物質科学、物理学、化学といった様々な分野の国際会議でも、超高压極限環境下での物質科学といった名のフォーカスセッションが持たれている。なお、ダイヤモンドアンビル

セルに関するより詳細な説明は、他の解説を参考にしてください。²⁰⁻²²⁾

物質合成を目的とした化学の分野で注目されたのは、DACと赤外レーザー加熱を組み合わせたシステムの開発と進化によるところが大きい。通常これをLaser Heating DACとして、LH-DACあるいはLaser-DACと呼んでいる。上述のように、DACという超高压発生装置では、合成試料部が完全密閉されおり、反応出発物質として常圧常温で流体状やガス状の物質を充填することが可能である。すなわち、超高压超高温の超臨界流体を容易に得ることができる。この点に着目すると、LH-DACは、非常に活性な超高压超高温の超臨界流体を利用した合成の場を提供してくれる。金属窒化物の合成を念頭におくと、超高压超高温での超臨界窒素流体を用いた金属窒化物の合成が可能となる。

Fig.4にはLH-DACシステムのもっともシンプルな場合の概略図を示す。レーザー光は加熱したい物質に依存して異なる波長のレーザー源を用いる。通常よく用いられるレーザーは、Nd:YAGレーザー、Nd:YLFレーザー、ファイバーレーザーである。最近ではレーザー技術の進歩が著しく、比較的安価で取り扱いが容易な小型のファイバーレーザーが利用される。また、加熱物質によっては波長の異なる炭酸ガスレーザーを用いる。Fig.3にあるように、レーザービームは経路途中で2方向に分かれ、DACの両面から照射できるような構成となっている。こうすることによって試料をより一層均一に加熱することが可能となる。また、DACはxyzステージ上に固定されているため、ステージを微量に移動することによって、試料へのレーザーの照射位置を容易に移動することが可能となっている。照射加熱中の試料の様子は両方向からのCCDカメラを用いて観察することができる。さらに、レーザー照射中の様子などをDVDレコーダーに録画することも可能となっており、数十GPa、数千℃という極限環境下での動的様子をその場観察によって研究することが可能となる。

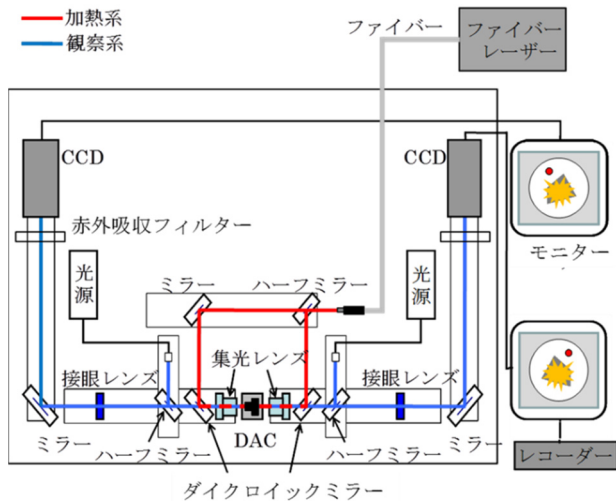


Fig.4 Schematic diagram of double infra-red laser-heating system using diamond anvil cell.

Fig.5にDACの中の試料にレーザーを照射している様子を録画した写真を示す。中央の白い部分がレーザーが照射されている部分である。試料はレーザーによって加熱されるため、試料の表面状態や加熱状態によって表面温度は逐次変化し、必ずしも一定とは言えない。また、レーザー加熱であるため、照射部周辺は急峻な温度分布になっている。Fig.6には、レーザー照射部からの輻射光を分光し、プランクの式にフィッティングして決定した試料温度の時間依存

性の測定例を示す。試料温度の平均値はほぼ一定で約1800 Kであるが、約±50 K程度の幅で変化しているのがわかる。分光スペクトルから決定した温度をレーザー源にフィードバックして、レーザー出力を調整することにより温度調整をするシステムも開発されている。また、DAC周辺の光学系とレーザー源が一体となった装置も開発されており、持ち運びが可能で他の測定装置と比較的に容易に組み合わせて様々な超高压高温その場測定が試みられている。

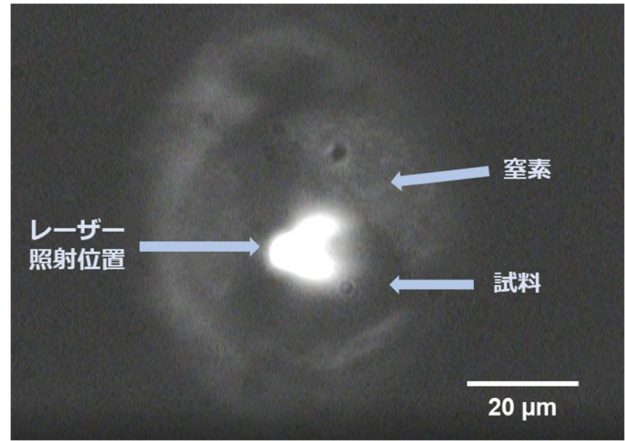


Fig.5 Photograph of sample room during infra-red laser heating in diamond anvil cell.

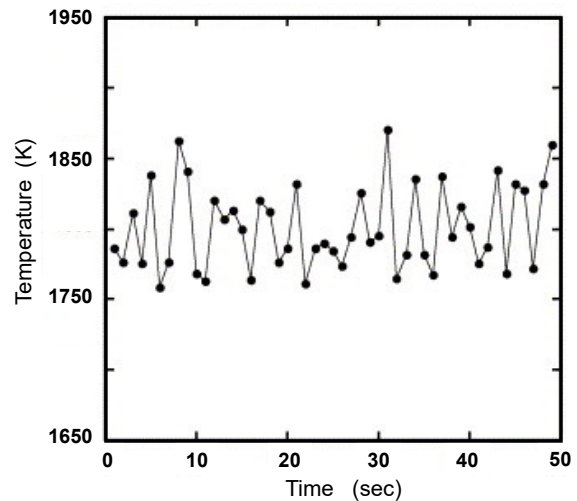


Fig.6 Time dependence of temperature of sample in diamond anvil cell.

3. 新規遷移金属多窒化物Nb₂N₃の超高压超高温合成

金属窒化物の直接窒化合成には、窒素N₂の高い結合エネルギーのために高温での合成が必要だが、一方で金属窒化物は常圧高温で容易に分解してしまう。この相反する課題を解決できる手段は高压合成である。しかしながら、従来の大型プレス高压発生装置では合成試料部を完全に密閉することは容易ではなく、常圧常温で気体である物質を反応出発物質として用いることはできない。そのため、窒素と金属との直接窒化反応による金属窒化物の高压合成には複雑な工夫が必要となる。これに対し、DACでは、前述のように合成試料部が完全密閉されおり、反応出発物質として常圧常温で流体状やガス状の物質を充填することが可能である。そのため、金属多窒化物の創製には最適な合成システムとなり、本研究ではNb-N系の物質合成に本システムを用いた。

合成用の高圧力発生装置として、キュレット径350 μm のダイヤモンドアンビルセルを用いた。ガスケットにはSUS製の金属板を使用した。ガスケットに直径約150 μm の穴を開け試料室とし、出発物質として80 μm 四方に成形した窒化物 $\delta\text{-NbN}$ 箔と液体窒素を充填した。液体窒素は窒素源であるとともに高圧下では固体化し、圧力媒体の役割も果たす。目的圧力まで加圧した後、DAC内の試料にファイバーレーザー(波長1090 nm)を照射することにより合成実験を行った。

31.5 GPa で合成した後常圧回収した試料の放射光XRDパターンには、未反応の $\delta\text{-NbN}$ とともに既知の相では説明できない多数の未同定回折ピークが観察された。新たに観測された強い未同定回折ピークに対して、DICVOL06による指数付け,²³⁾ SUPERFLIPプログラムを用いた charge flipping 法による電子密度解析,²⁴⁾ さらにRIETAN-FPを用いたリートベルト解析による構造精密化を行った。²⁵⁾ Rietveld解析の結果をFig.7に示す。解析の結果、未同定回折ピークは、 U_2S_3 型構造の相で説明できることが明らかとなった。これらの解析から、本研究において、約30 GPaの圧力で新規な金属多窒化物である U_2S_3 型 Nb_2N_3 の合成に初めて成功した。詳細な構造解析については文献を参考にいただきたい。¹⁵⁾ Fig.8に U_2S_3 型 Nb_2N_3 の結晶構造を示す。2つのNbサイトを有しており、どちらのNbサイトもNb原子周りにN原子が7つ配位して三角柱+1キャップの配位多面体を形成している。

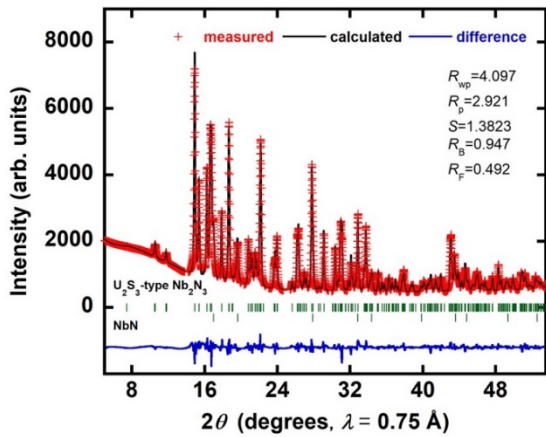


Fig.7 Rietveld refinement results of synchrotron XRD profile. Red cross (I_{obs}), black line (I_{calc}) and blue line ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) represent the observed, calculated and difference patterns, respectively.

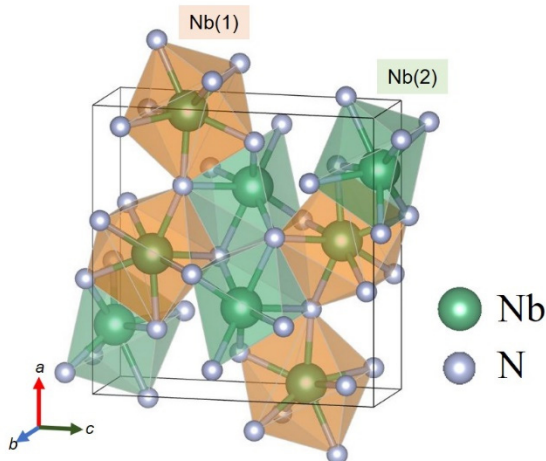
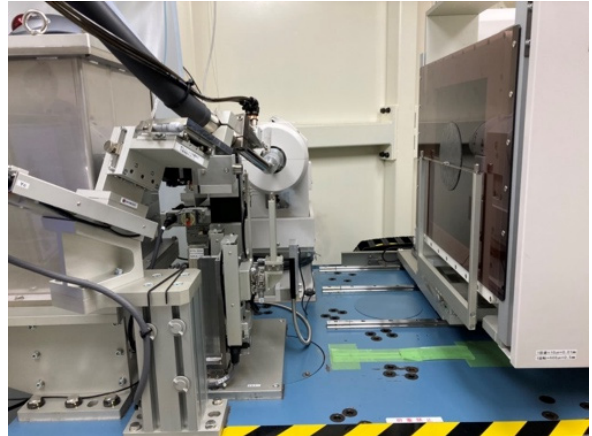


Fig.8 Crystal structure of U_2S_3 -type Nb_2N_3 .

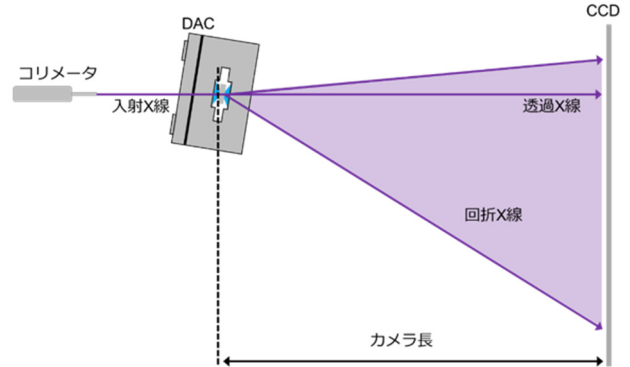
4. 新規遷移金属多窒化物 Nb_2N_3 の圧縮特性と熱膨張特性

U_2S_3 型 Nb_2N_3 の相安定性と圧縮特性および熱膨張特性を評価するために、あいちシンクロトロン光センターBL2S1にて、室温高圧その場XRD測定と低温その場XRD測定を行った。Fig.9にあいちシンクロトロン光センターのBL2S1における放射光X線回折測定装置の写真と概略図を示す。以下にその概略を述べる。装置の詳細は文献を参考にいただきたい。²⁶⁾

(a)



(b)



(c)

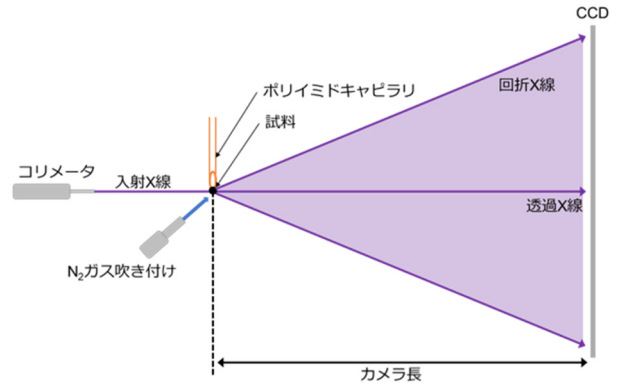


Fig.9 XRD system of BL2S1 at Aichi Synchrotron Radiation Center. (a) Photograph around sample position, (b) high pressure in-situ XRD setup, (c) low temperature in-situ XRD setup.

実験前に標準試料として CeO_2 を用いたダブルカセット法により X 線の波長と試料から検出器までの距離 (カメラ長) を算出した。ダブルカセット法とはカメラ長の異なる 2 点で XRD 測定を行い、検出器上の回折 X 線の位置の変化と 2 点間の距離から X 線の波長とカメラ長を同時に決定する方法である。X 線の波長は約 0.75 \AA であった。

室温高压その場 X 線回折測定では、揺動角を 1° とし、DAC を入射 X 線に対して約 15° 傾けて設置することで高角側の回折パターンまで測定した。入射 X 線は直径 $75 \mu\text{m}$ のコリメーターを通して試料に照射され、回折 X 線は CCD により検出した。また、X 線の露光時間は 5 分とした。

常圧低温 X 線回折測定には、ビームラインに付属の窒素吹き付け冷却装置を用いた。試料の温度は実験日毎に事前較正実験を行い、冷凍機の表示温度と試料位置に置いた熱電対の温度の関係から決定した (測定例: Fig.10)。低温 XRD 測定結果から算出した Au の格子定数の変化率の温度依存性から、Au の線熱膨張率は $\alpha_a = 13.2(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、報告されている Au の熱膨張率 $\alpha_a = 14.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と整合的であった。²⁷⁾ ポリイミド製のキャピラリー上に試料をカーボンテープの粘着部分で固定し、 360° 揺動させながら測定を行った。入射 X 線は直径 $100 \mu\text{m}$ のコリメーターを通して試料に照射され、回折 X 線は CCD により検出した。また、X 線の露光時間は 5 分とした。

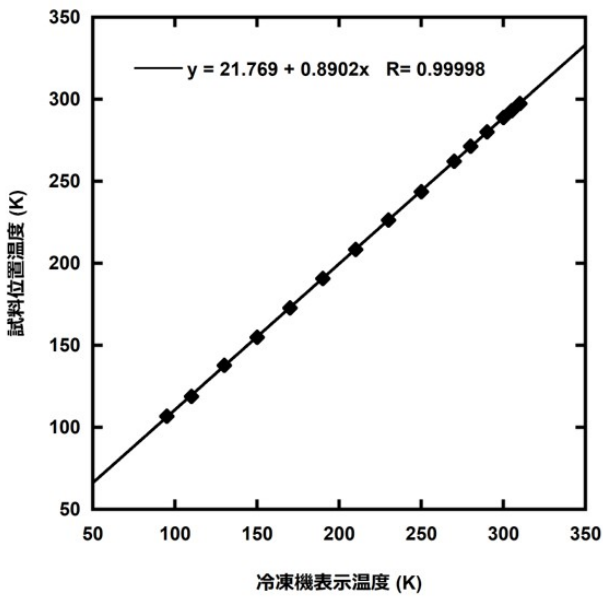


Fig.10 Linear relationship between sample temperature and refrigerator temperature.

まず、圧縮特性について述べる。加圧加熱後の試料を減圧過程で高压その場測定した XRD パターンから得られた U_2S_3 型 Nb_2N_3 の規格化した格子体積及び格子定数の圧力依存性を Fig.11 に示す。この圧力範囲では構造相転移は見られなかった。図中の曲線は 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式によるフィッティング結果である。体積弾性率の圧力微分値 $K_0' = 4$ としたときの体積弾性率は $K_0 = 300(2) \text{ GPa}$ と算出された。また、 U_2S_3 型 Nb_2N_3 の各軸の軸圧縮率を算出した。軸圧縮率はその軸弾性率の圧力微分値を 4 とし算出した。その結果、 U_2S_3 型 Nb_2N_3 の軸圧縮率は a 軸から順にそれぞれ $\beta_a = 2.74(3) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_b = 3.06(3) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c = 4.22(4) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ となり、c 軸、b 軸、a 軸の順に圧縮されやすいことが明らかとなった。

次に、熱膨張特性について述べる。実験前の温度較正結

果をもとに 106.3 K から 297.7 K の温度範囲で低温 XRD 測定を行った。この温度範囲では構造相転移は見られなかった。Fig.12 に各測定温度の XRD パターンを Rietveld 解析により精密化して求めた U_2S_3 型 Nb_2N_3 の格子定数の温度依存性を示す。

低温 XRD 測定によって得られた試料の格子定数の温度依存性から試料の平均線熱膨張率 α を算出した。a 軸、b 軸、c 軸の各線膨張率は、 $\alpha_a = 3.36(9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 5.39(10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 6.77(15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とそれぞれ算出された。これらの結果は、c 軸が温度に対して最も膨張しやすい軸であり、a 軸は他の 2 軸に比べて最も小さな温度依存性を示すことを意味している。

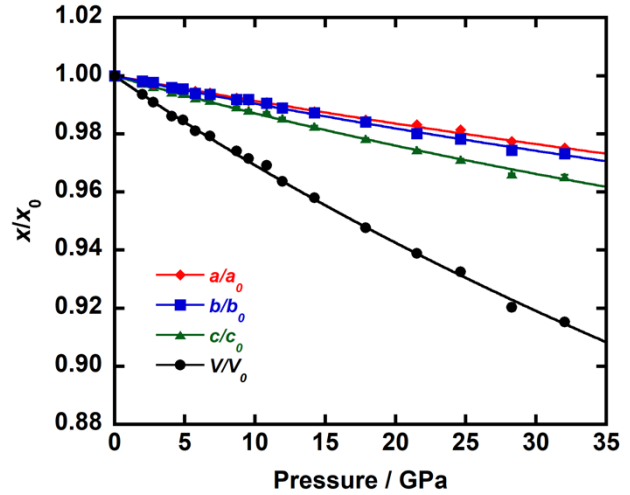


Fig.11 Pressure dependence of normalized cell parameters and volume of U_2S_3 -type Nb_2N_3 .

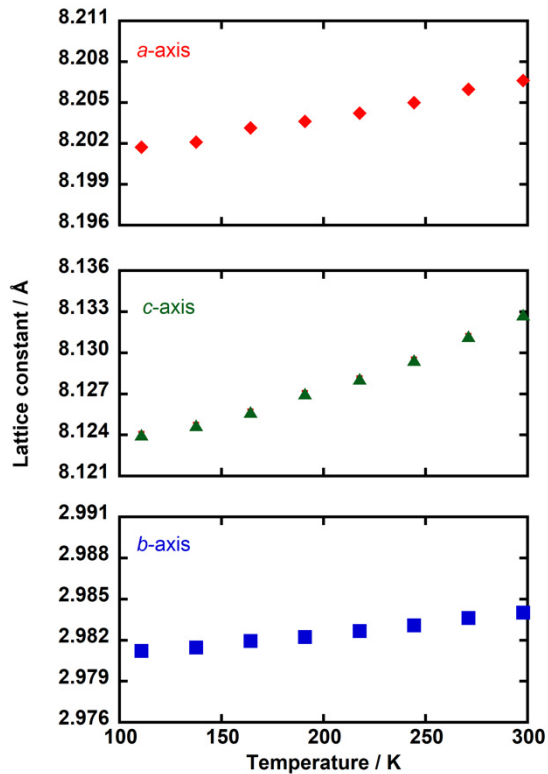


Fig.12 Temperature dependence of cell parameters of U_2S_3 -type Nb_2N_3 .

我々の知る限り、LH-DACによる超高压下で合成された新規遷移金属多窒化物の熱膨張率の測定結果はこれが世界で初めてである。Fig.13 に示した軸比の温度変化を見てみると、興味深いことに、160 K 付近で軸比、特に c/b と c/a において温度依存性が変化していることがわかる。また、前述の圧縮特性と比較すると、軸熱膨張率の順序 ($c > b > a$) は、上述の軸圧縮率の順序 ($c > b > a$) と一致していることに気づく。このことは、 U_2S_3 型 Nb_2N_3 の格子の収縮挙動は、圧力と温度に対して同様であることを意味している。

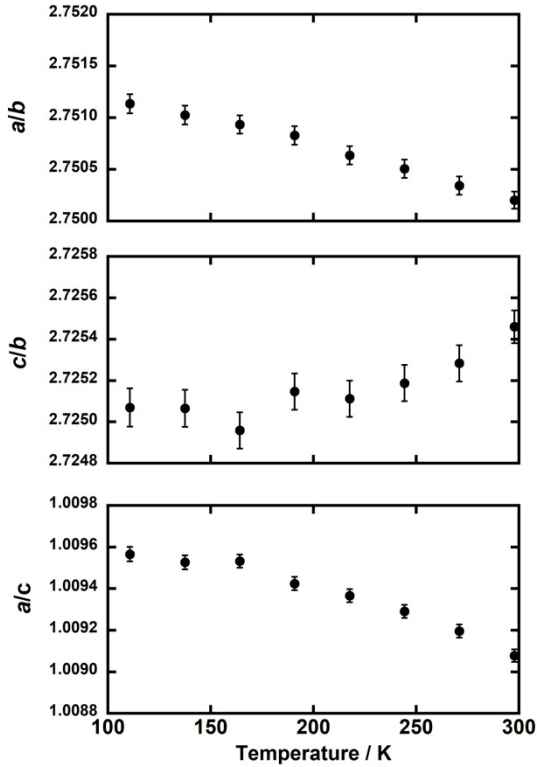


Fig.13 Temperature dependence of ratio of cell parameters of U_2S_3 -type Nb_2N_3 .

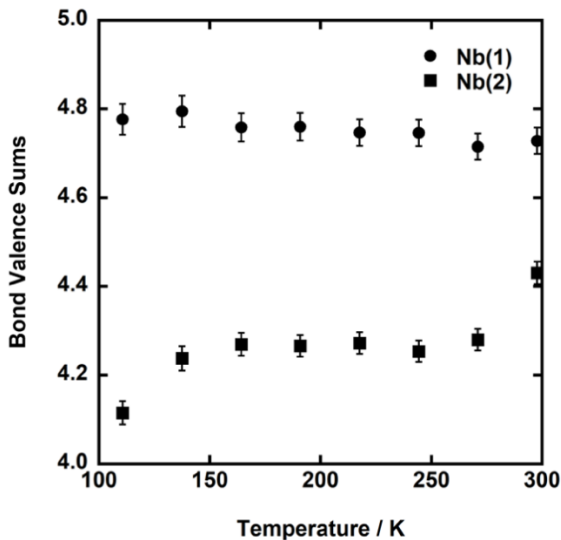


Fig.14 Temperature dependence of bond valence sums of Nb(1) and Nb(2) of U_2S_3 -type Nb_2N_3 .

各温度での結晶構造解析より、 U_2S_3 型 Nb_2N_3 の結合価数 (BVS) は室温で $BVS_{Nb(1)} = 4.7551(14)$, $BVS_{Nb(2)} = 4.2081(8)$ と求められた。Fig.14 は BVS の 297.7-106.3K の温度依存性を示している。Nb(1)と Nb(2)の BVS が温度の低下とともにそれぞれ 5 価と 4 価に近づいていることがわかる。電子状態密度の理論計算の結果、 U_2S_3 型 Nb_2N_3 は金属であることが予想されている。^{28,29)} したがって、より低温での実験を含めたさらなる研究により、 U_2S_3 型 Nb_2N_3 の低温物性の詳細が明らかになることが期待される。

5. おわりに

ダイヤモンドアンビルセルと赤外レーザー加熱を組み合わせた超高压超高温発生システムである LH-DAC 用いた数十 GPa 以上の超高压下での直接窒化法を用いて得られる新しい金属多窒化物は、多くの特異かつ魅力的な特徴を有しており、新しい物質科学を創成し、今後も新しい展開が期待されている。ここでは、我々のグループが最近合成に成功した新しい遷移金属多窒化物である U_2S_3 型 Nb_2N_3 について、LH-DAC による合成と圧縮特性および熱膨張特性について述べた。特に、金属多窒化物の圧縮特性に関する報告は多い一方、熱膨張特性に関する報告は未だなく、本研究が初めての結果となる。

本研究では、圧縮特性と熱膨張特性は、ともに放射光施設あいちシンクロトロン光センターの BL2S1 でその場 XRD 測定により評価した。ここでは、このビームラインの X 線回折測定システムについても簡単に紹介した。日本熱測定学会の会員の皆様が、高圧力物質科学分野とあいちシンクロトロン光センターに関心を持っていただくことを期待する。なお、最近、朝倉書店より「高圧力の科学・技術事典」が出版された。参考にしていただきたい。

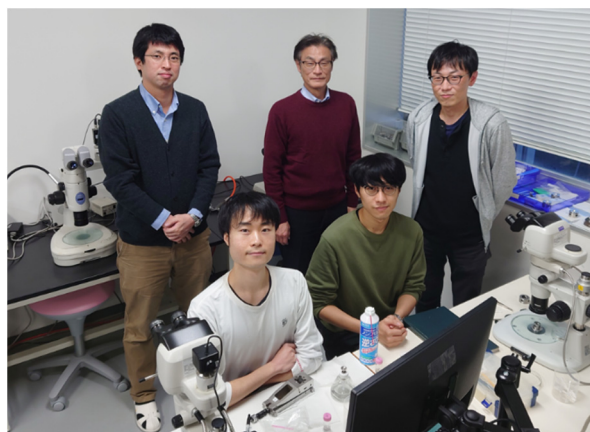
謝 辞

本研究においてあいちシンクロトロン光センターを利用するにあたり、名古屋大学大学院工学研究科の渡邊信久教授、永江峰幸助教（現在、東京薬科大学薬学部）に大変お世話になりました。深く感謝いたします。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金の支援により実施された。

文 献

- 1) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, and R. Boehler, *Nature* **400**, 340-342 (1999).
- 2) M. Hasegawa and T. Yagi, *J. Alloys Compd.* **403**, 131-142 (2005).
- 3) J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans, P. G. Morrall, J. L. Ferreira, and A. J. Nelson, *Science* **311**, 1275-1278 (2006).
- 4) A. F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley, and H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 155501/1-4 (2006).
- 5) J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, J. M. Zaug, D. Aberg, Y. Meng, and V. B. Prakapenka, *J. Mater. Res.* **23**, 1-5 (2008).
- 6) K. Niwa, D. Dzivenko, K. Suzuki, R. Riede, I. Troyan, M. Erements, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **53**, 697-699 (2014).
- 7) K. Niwa, K. Suzuki, S. Muto, K. Tatsumi, K. Soda, T. Kikegawa, and M. Hasegawa, *Chem. Eur. J.* **20**, 13885-13888 (2014).
- 8) C.-C. Chang, T. Sasaki, N. A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **60**, 13278-13283 (2021).

- 9) S. Asano, K. Niwa, T. Sasaki, N. A. Gaida, and M. Hasegawa, *Dalton Trans.* **21**, 2656-2659 (2022).
- 10) C.-C. Chang, T. Sasaki, N. A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **60**, 13278-13283 (2021).
- 11) K. Niwa, H. Ogasawara, and M. Hasegawa, *Dalton Trans.* **46**, 3531-3538 (2017).
- 12) K. Niwa, T. Inagaki, T. Ohsuna, Z. Liu, T. Sasaki, N. A. Gaida, and M. Hasegawa, *CrystEngComm* **22**, 3531-3538 (2020).
- 13) K. Soda, T. Mizui, M. Komabuchi, M. Kato, T. Terabe, K. Suzuki, K. Niwa, Y. Shirako, M. Hasegawa, M. Akaogi, H. Kojitani, and E. Ikenaga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 064804/1-5 (2017).
- 14) K. Niwa, T. Iizuka, M. Kurosawa, Y. Nakamura, H. Okadome Valencia, H. Kishida, O. Nakatsuka, T. Sasaki, N. A. Gaida, and M. Hasegawa, *AIP Advances* **12**, 055318/1-5 (2022).
- 15) S. Asano, K. Niwa, T. Sasaki, N. A. Gaida, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **59**, 7915-7918 (2020).
- 16) M. Hasegawa and T. Yagi, *J. Crystal Growth* **217**, 349-354 (2000).
- 17) G. J. Piermarini and C. E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **66**, 325-331 (1962).
- 18) K. Shimizu, K. Amaya and N. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1345-1357 (2005).
- 19) A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73-76 (2015).
- 20) 八木健彦, *科学* **49**, 498-505 (1979).
- 21) 八木健彦, *岩波講座物理の世界：超高压の世界*, 岩波書店 (2002).
- 22) *ダイヤモンドアンビルを用いた高压実験技術，未来を拓く高压力科学技術セミナーシリーズ* **22**, 日本高压力学会 (2001).
- 23) D. Louër and A. Boulton, *Z. Kristallogr. Suppl.* **26**, 191-196 (2007).
- 24) L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 786-790 (2007).
- 25) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15-20 (2007).
- 26) N. Watanabe, T. Nagae, Y. Yamada, A. Tomita, N. Matsugaki, and M. Tabuchi, *J. Synchrotron Radiat.* **24**, 338-343 (2017).
- 27) A. I. M. P. D. Committee and F. Cverna, ASM International, 2002.
- 28) C. Jiang, Z. Lin, and Y. Zhao, *Scr. Mater.* **63**, 532-535 (2010).
- 29) J. D. Zhang and J. D., X. Y. Huang, *Phys. B Condens. Matter* **456**, 5-8 (2015).



- 前右より：浅野 秀斗
Shuto Asano
asano.shuto.u0@s.mail.nagoya-u.ac.jp
- 張 仲景
Chung-Ching Chang
chang.chung-ching.s6@s.mail.nagoya-u.ac.jp
- 後右より：丹羽 健
Ken Niwa
niwa@mp.pse.nagoya-u.ac.jp
- 長谷川 正
Masashi Hasegawa
hasegawa@mp.pse.nagoya-u.ac.jp
- 佐々木 拓也
Takuyta Sasaki
sasaki@mp.pse.nagoya-u.ac.jp