

NEWS LETTER

Materials and Structures Laboratory

2005. 5 No.14

ごあいさつ

研究所長に就任して

所長 近藤 建一



東京工業大学が他の全ての国立大学とともに法人となって1年が経過しました。世間では、「何が変わったの?」とか、「法人化って何のこと?」といった程度の反応しかありません。大学内にいても、書類の随所に「法人化」の文字が見られますが、研究に邁進している教員サイドから見れば、取り立てて変化がないと感じることも多いかと思えます。明治維新や第二次大戦後に匹敵する、歴史的な転換点と受け止めた私の感性は大仰だったのでしょうか。

しかし、研究所長という立場から学内組織を見ると、さまざまところで法人化に伴う混乱が目につきます。全権をもった学長のトップダウンシステムと従来の教授会自治によるボトムアップシステムとの、「せめぎ合い」というよりも「曖昧さ」と映ります。どちらであっても、本学を構成している教員と事務職員と学生、個々の力のベクトルを合わせることができれば、本学が掲げる「世界最高の理工系総合大学」の理念を実践することは十分可能になると思われませんが、従来の国立大学の組織運営では、意思決定のスピードに欠けると指摘され、法人化に伴ってトップダウンシステムが採用されたようです。トップダウンシステムは官僚組織や軍隊のように、命令伝達の訓練された組織では極めて有効ですが、教授会のような民主的な組織とうまく整合するのでしょうか?

教育や研究が人の営みに依存する限り、人の自由が保障されていなければ、いびつで醜悪な文化を担う若者を生み出すことになるでしょう。自由が保障された人の集まりが効率的に理想的理念を実践する集団として機能させるトップダウン手法は、未だないといえましょう。モデルとなるのは生命がもつホロニック (wholonic) あるいは自律分散システムかもしれません。おそらく、当分は生みの苦しみのような混乱を乗り越えながら、本学の理念を実践しえる大

学独自の運営システムを創造することが必要なのだと思われます。大学が危機に瀕しているのは日本だけではなくありません。いずれの先進国も、第二次大戦後に拡張策を取ったために、深刻な構造調整期に入っています。どのように蘇ってくるか、それぞれの国が潜在的にもつ文化の底力が試されているといっても過言ではないでしょう。

教育と研究を組織改革のために休むことはできません。日々の本来業務を進めながら、より理想的な組織運営の試みを並行して進めなければなりません。最も重要な問題は、安全管理に関することだと思われれます。なぜならば、律すべき法体系が法人化によって変わってしまったのです。しかし現在の法体系は、労働者と学生が混在して類似業務を行なっている組織には適してはなりません。研究の最先端、とくに実験的研究では、学生も教員も区別はありませんし、訓練によって実験に習熟した後に研究に取り掛かったのでは、諸外国との激しい競争に先んずることはできません。本来はお客であるべき学生と労働者たる教員とが混在したチームで、安全を確保しながら最先端の研究成果を生み出すには、相当な支援策が必要だと考えられます。まずは、研究所の使命を果たすに必要な運営と支援のシステム改革に取り組みうと思えます。

応用セラミックス研究所も設立10年目に入りました。多くの成果を生み出した構造デザイン研究センターも10年の時限を迎えますから、研究所を改組して新しい体制を組まねばなりません。取り組むべき新たな研究のミッションはたくさんありますが、限られた陣容では、リソースを集約して明確な成果を挙げねばなりません。一方で、全国共同利用研究所として、広義のセラミックスの未来の姿を発信する任務と全国の仲間たちへのサービス業務があります。大阪大学接合科学研究所と東北大学金属材料研究所とともに、三つの全国共同利用研究所が連携して取り組むプロジェクトも本年度から5年間の予定でスタートしました。

このような多くの課題に、微力ながら、全力を尽くしたいと思えます。

若手プロジェクト研究成果報告

無機-有機半導体接合界面の電子構造解析

応用セラミックス研究所 セラミックス機能部門 助教授 神谷 利夫

1. 研究の背景と目的

従来の半導体材料単一結晶シリコン、GaAs、InP、アモルファスシリコンなどでは実現できなかったデバイスを作製できる新半導体材料として、透明酸化半導体や有機半導体の研究が盛んになっている。前者では、近紫外から深紫外域で応答性の高い深紫外センサーや透明ディスプレイなどが、後者ではフレキシブルなプラスチック基板上にも自発光型のディスプレイなどを作製できると期待されている。最近私たちは、透明酸化半導体In-Ga-Zn-Oを用いることで、電界効果移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ に迫る高性能TFTを室温で形成できることを報告した。この新半導体材料の特性を活かすには、全てのプロセスを廉価なプラスチック基板の軟化点以下で行い、その上で実用的な特性を持つ透明フレキシブルディスプレイを作製することが必要であろう。この際の発光材料の最有力候補は、少なくとも現時点では、有機EL材料であると考えられる。

以上のように、酸化半導体が従来の半導体材料に置き換わる、あるいは住み分けをして新しい市場を開拓するためには、異種材料とのヘテロデバイスを実現することが有望であると考えている。しかしながら、ヘテロ接合界面、特にイオン性の強い界面の電子構造は、単純な電子親和力モデルでは決まらず、実験的、あるいは第一原理計算から調べる必要がある。実験的にヘテロ接合界面の電子構造を決定するには、well-definedな表面を持つ酸化半導体下部層と、表面敏感な電子構造測定法が必要である。

本研究では、私たちが開発してきた酸化半導体の高品質エピタキシャル薄膜作製技術を用い、表面が原子平坦な下部層の上に、接合を形成するn/p層あるいは発光層などを形成し、well-definedな状況での異種材料界面における電子構造と電荷注入特性について検討することを目的とした。今年度は、酸化半導体p/n接合を作製し、光電子分光法により接合の電子構造を調べ、pn接合の電気特性を説明した。有機半導体-無機半導体接合の形成と電子構造分析が可能な装置の立ち上げと、第一原理計算による接合電子構造の解析については現在遂行中である。

2. 研究方法

原子平坦面が作製できるp型酸化半導体層としてNiO:Liと ZnRh_2O_4 を選択し、n型層としてZnOあるいはInGaZnO₄を用いることで、pn接合を形成した。原子平坦面を持つNiO:Li薄膜は、ITOエピタキシャル膜を形成したYSZ基板上にNiO:Li層を室温で形成した後、空气中で熱処理することによって得られる。この際、高電気伝導性と原子面平坦な表面を有する単結晶薄膜を作製するためには、熱処理条件を最適化することが必要となった。具体的には、Liの過剰な蒸発を抑制するために薄膜表面をYSZ単結晶基板で覆い、 1300°C で熱処理を行った。この上に、 700°C でZnOエピタキシャル薄膜を成長させ、pn接合を作製した。これら薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。別のpn接合として、アモルファス酸化半導体pn接合の作製も行った。この場合は、RFスパッタリング法を用い、室温で製膜することでアモルファス ZnRh_2O_4 層を形成した。その上に、室温でアモルファスInGaZnO₄層を堆積し、pn接合を形成した。

これら材料のイオン化エネルギー（価電子帯上端VBMのエネルギー）を紫外光電子分光（UPS）法で測定することにより、接合の電子構造の評価を行った。また、pn接合の電流-電圧（I-V）特性をUPSで得られた結果と比較し、電子構造と電荷注入特性の関係について検討を行った。

3. 結果

図1に、YSZ/ITO上に作製したNiO:Li薄膜のAFM像を示す。明瞭なステップ&テラス構造が観察され、テラス上は原子レベルで平坦なことがわかる。図2は、NiO:Li/ZnO pn接合の断面TEM像であるが、原子層2~3層で構造緩和が終わり、良好な界面構造を持つpn接合が形成できていることが確認できた。図3はこのpn接合のI-V特性であるが、 10^3 以上の整流比が得られており、酸化半導体pn接合では良好な特性を示した。特徴的なのは、順方向I-V特性が、単純なpnホモ接合の指数関数型ではなく、バンプを示すことにある。

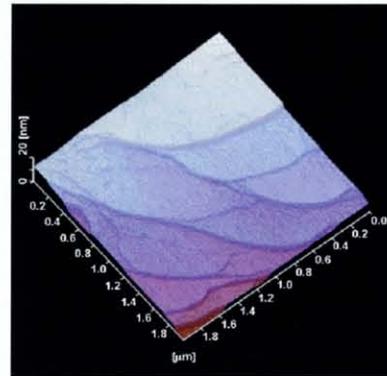


図1 NiO:Li膜表面のAFM像。

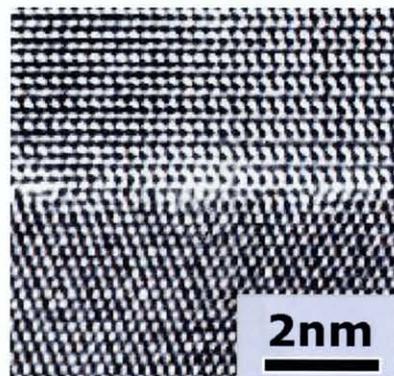


図2 NiO:Li/ZnO界面の断面TEM像。

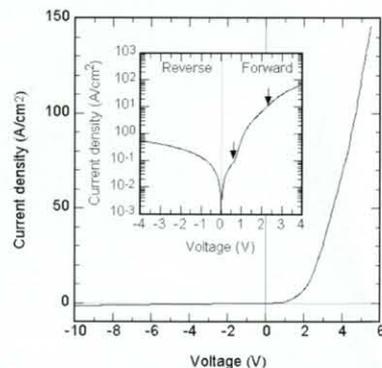


図3 NiO:Li/ZnO接合のI-V特性

同様の特徴は、アモルファス $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{InGaZnO}_4$ pn接合にも見られた。この場合も、図4の断面TEM像で見られるように、界面は原子層数層程度の粗さしかないことがわかる。図5のI-V特性からわかるように、 10^3 程度の良好な整流特性が得られているが、やは

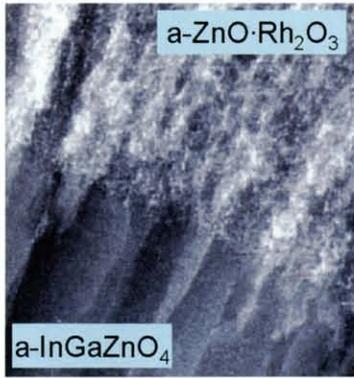


図4 a-ZnO/a-IGZO接合界面の断面TEM像。

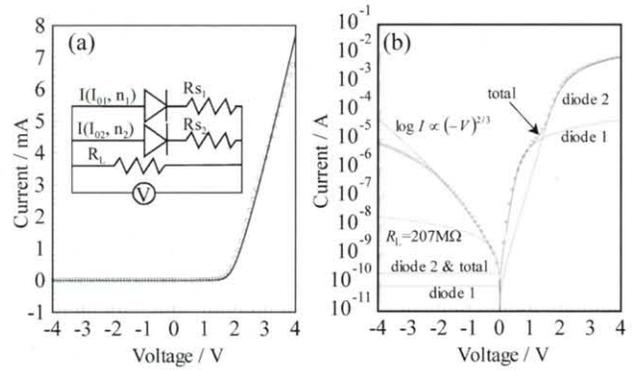


図5 a-ZnO/a-IGZO接合のI-V特性。(a)線形プロット、(b)対数プロット。
(a)の挿入図は等価回路を示している。

り、順方向I-V特性は単純な指数関数型ではない。等価回路解析より、並列につながれた2つのダイオード要素を考慮することで、この特性を理解できることがわかった (図(b)の実線がフィッティング結果)。

このような特性は、ヘテロ接合に本質的な界面電子構造に起因していると考えられる。図6は、UPSで測定した各層の電子構造を示している。ここで、伝導帯端(CBM)の位置は光学バンドギャップから推察した。これらの結果から酸化物ヘテロ接合には、CBM、

VBMの両方に、非常に大きな(CBM側で $\gg 2\text{eV}$) バンドオフセットが形成されており、これから予測される拡散電位は $< 1.6\text{eV}$ (フェルミ単位を考慮すると 1eV 以下)と、n, p層のバンドギャップに比べて非常に小さいことがわかった。ただし、実際の接合の電子構造は、分極効果、界面状態密度などにより、材料個々の電子構造から推察されるものとは大きく異なることが、これまでの研究から指摘されている。今後、実際の接合を用いて直接、電子構造の検討を行うのと並行し、第一原理計算を進める予定である。

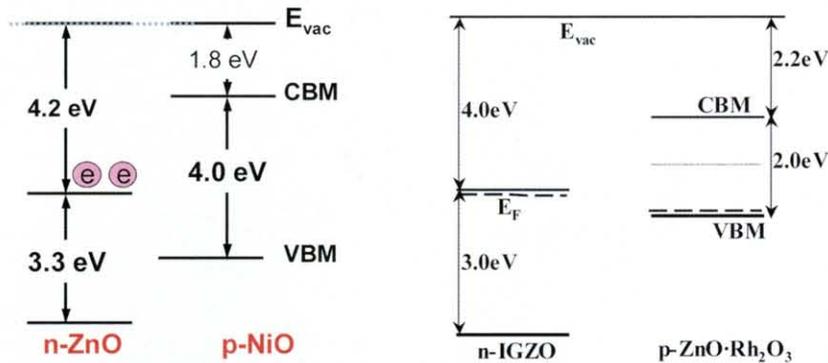


図6 UPS測定で調べた真空準位 (E_{vac}) から測ったCBM, VBMのエネルギー。

参考文献

1. T. Kamiya, S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono
Electrical properties and structure of p-type amorphous oxide semiconductor $x\text{ZnO}\cdot\text{Rh}_2\text{O}_3$
Adv. Funct. Mater. (2005) in print.
2. T. Kamiya, H. Ohta, M. Kamiya, K. Nomura, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono
Li-doped NiO epitaxial thin film with atomically flat surface
J. Mater. Res. 19 (2004) 913-920
3. Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Ken Nakahara, Hideaki Maruta, Tetsuhiro Tanabe, Masao Kamiya, Toshio Kamiya, Hideo Hosono
Fabrication and photo-response of pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO
Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1029.
4. Satoru Narushima, Kazushige Ueda, Hiroshi Mizoguchi, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Ken-ichi Shimizu, Toshio Kamiya, Hideo Hosono
A p-type amorphous oxide semiconductor, ZnRh_2O_4 , and room temperature fabrication of amorphous oxide P-N hetero-junction diodes
Adv. Mater. 15 (2003) 1409.

希ガス濃集物質の局所構造解析

応用セラミックス研究所 セラミックス解析部門 助手 奥部 真樹

はじめに

He, Ne, Ar, Kr, Xeは希ガス元素とよばれ、レーザーやランプなど様々な用途に使われています。希ガスは宇宙地球科学的にも重要な元素で、例えば火山活動の起源やマントル中での物質移動の研究ではトレーサーとして、年代測定では指標として使われています。希ガスは、隕石中ではスイカの種のように隕石中に分散して存在するのではなく、全質量のわずか0.04%をしめる微量物質に選択的に濃集している事が知られています。この物質は地球始原物質として重要な試料ですが、採取できる量が非常に少なく、希ガス含有量も~ppbと極微量であるため、物質特定に至ったという報告はありません。現時点では何らかの化合物に物理吸着で取り込まれているものであるとする仮説が有力視されています。しかし、800K~2000K以上の高温での希ガスの脱ガスが確認されていますが、この現象は単に物理吸着では説明が出来ません。正体の分からないその隕石物質はQと名づけられています。本研究では物質Qの特定と希ガスの存在状態の解明を目的に以下のことを行いました。

試料の高温高压合成

希ガスは少なくとも物理吸着よりは強い何らかの結合を持って物質Q内に存在していることが考えられ、実際、XeやKrとハロゲンイオンや酸素イオンとの化合物が人工合成されたという報告があります。そこで、試料として隕石より抽出した希ガス濃集物質Qの他、対照用モデル物質として、石墨、活性炭、シリカゲル、ゼオライト、酸化物、ハロゲン化合物、各種鉱物にKrを導入した試料を用い、雰囲気制御炉と多段式超高压発生装置(図1)で高温高压下において合成実験を行いました。



図1：超高压発生装置

質量分析による脱ガス温度の決定

合成したモデル試料とQについて、質量分析計により脱ガス温度とそのパターン特性を求め、それらの比較を行いました。さらに、各高压合成試料のKr含有量も同様に確認しました。その結果、(1)シリカゲルやゼオライトといった一般的な吸着剤とQの脱ガス温度が異なること、(2)炭素からなる試料の脱ガス温度だけがQの結果をある程度再現すること、(3)活性炭やグラファイト等の炭素系であってもその形状によって脱ガス温度パターンが異なること、がわかりました。

Kr近傍の局所構造解析

各物質内でKrの配位環境がどのようになっているかを調べるため、X線吸収分光測定を行いました(図2)。これにより特定元素を基準に見た相対的な構造が分かり、近接原子間距離、配位数など

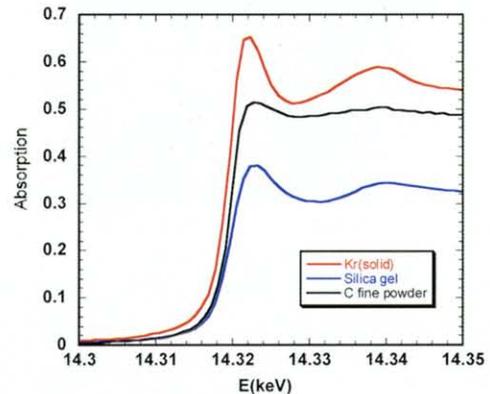


図2：吸収分光スペクトル

の構造情報が求まります。さらに試料が結晶である場合には、温度因子などのより詳細な情報も得られます。対象元素であるKrの含有量が数ppb~ppmと極微量である為、微量元素の検出には高輝度放射光施設にて蛍光X線吸収分光測定を行いました(図3)。解析の結果、(1)Krが酸化物内にある場合と炭素化合物内にある場合には、物質が非晶質であっても配位環境が大きく異なること、(2)シリカゲルや活性炭等の吸着モデル試料内で、Krと近傍元素との原子間距離は、物理吸着から考えられる原子間距離よりも短くなり、より強い結合で結ばれていること、が明らかになりました。



図3：放射光施設Photon Factory BL12C

今後の展開

主に鉄からなる地球深部の外核の温度圧力条件下でのモデル計算によると、鉄の高压相ε鉄はXeと固体を形成することが可能であり、その場合にはInterstitialなサイトよりsubstitutionalなサイトが選択的に占有される、との結果がでています。原子半径が大きく不活性な希ガスが鉱物結晶などの内部に多量に含まれるはずは無いと考えられて来ました。しかし実際には、複数の人工合成された希ガス固体が存在しますので、希ガスが隕石や地球深部鉱物中で希ガス固体として存在する可能性があります。今後、物質Qとそのモデル物質についての構造解析を進め、隕石中の物質Qの組成ならびに希ガス占有位置を決定したいと思います。これに関連して、マントル物質に代表される地球内部物質について、地球形成時に地球大気より大量に消失し地球深部に取り込まれたとされるKrやXeの所在についても議論していきたいと考えています。

1. はじめに

物質の状態を決める最も基本的なパラメータは、圧力、温度、比体積といった示強変数で与えられる。したがって、これらの変数の様々な組み合わせによって、物質は様々な状態を示す。これらの変数が、パルス的に変化したときの物質の応答測定は、状態方程式研究の中でも、特にダイナミクスの観点から重要な手法となっている。

近年のレーザー技術の発展に伴って、テーブルトップのレーザーで、簡単に上述の変数をパルス的に、より広い領域（高温、高圧、高密度）まで変化させることができるようになった。同時に、ポンプ・プローブ手法による高時間分解測定が可能となり、多くの研究成果をあげている。高温、高圧、高密度といった環境をパルス的に印加すると、衝撃波が誘起される。衝撃波は系のエントロピーを増大させる波であるにもかかわらず、場合によっては結晶が創生することがある。これは、新物質の探査などに応用するならば、衝撃波そのものが、完全に一様な状態ではないことが、むしろ重要であることを物語っている。その圧縮状態には様々な微細構造が存在し、連続・一様を仮定した流体的、あるいは熱力学的取り扱いにおいては、十分に注意を必要とする。時間に関しても同様のことが言える。一度拡散を必要とする構造転移に関しては、比較的時間を要することは直感的に理解できる。しかし無拡散型の転移であっても数百ピコ秒からナノ秒以上まで、物質により、条件により、様々である。核成長の速度を考えると、多くの場合、その物質の音速に縛られており、いくら原子がフェムト秒オーダーで振動しているといっても、情報はフォノンの群速度で広がっていく。ここで、時間と空間の間に相関が生まれるため、一方を高分解測定にすると他方も高分解にしなければならない。また、こうしたミクロの世界では、物質の変態において、欠陥や転位などがトリガー源となって働くことはよく知られているが、ある環境にさらされた物質が、次の一步をどのように踏み出すかを左右する要因として熱振動が重要な役割を果たしている場合が多々ある。熱振動はやや確率的な趣きがあるが、もし、ここにある種の選択性を人工的に取り入れることができれば、極めて興味深い現象を発現できると考えている。

フェムト秒レーザーを用いると、上述の3つの変数とは独立に、物質に対して独特のパルス印加を行うことができる。一般に、光誘起相転移というものがあるが、フェムト秒レーザーに特有の性質（短パルス性）を利用して、新しい相転移現象の発現を目指している。

本研究では物質の構造転移に対して、選択性のあるフォノン振動を積極的に仲介させる方法と、それによって可能となる測定技術の開発を行っている。

2. 共鳴フォノン誘起構造相転移

多くの結晶では、格子振動の周期はおおよそ数THzのオーダーである。時間にして数十から数百フェムト秒の周期で振動している。この周期に対して十分に短いパルス幅で光を結晶に照射すると、コヒーレンスを持ったフォノンが観測される。

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \gamma \frac{dq}{dt} = -\omega^2 q + F(t) \quad (1)$$

(1)式は散逸項 γ を含む振動子に外力 $F(t)$ を加わえたものであり、この $F(t)$ が周期的である場合、その周波数が振動子の固有周波数 ω に一致したとき、 q の値は極大値をとる（共鳴）。いま、フェムト秒レーザーパルスのパルス列を作り、パルス周波数を ω と等しくすれば(1)式による共鳴を期待できる。結晶や、結晶方位とレーザーの

偏光方向を適当に選べば、特定のモードを選択的に増幅できる可能性がある。例として、GeTe単結晶をあげると、常温、常圧でGeTeは菱面体構造をとっているが、高温、高圧では立方晶で安定となる。この結晶に対して800nm、50fsのレーザーパルスを照射すると A_{1g} モードが励起される。GeTeはこの振動方向にマルテンスティックな転移パスを有しており、これが、共鳴フォノン誘起構造相転移と予測する理由である。いわゆる通常の熱振動と区別するのは、この振動がコヒーレンスを持っている点にある。波動において、波数ベクトル（運動量）のコヒーレンスが高いということは、空間（位置）に対してエネルギーが集中することを意味し、マルテンスティックな転移パスを有している場合には、極めて都合がよい。

3. 光学フォノンX線回折法

一方、(1)式の散逸項の影響から、励起されたモードのエネルギーは散逸し、他のモードに渡されていく、結晶表面では大きな非調和性に伴う音響フォノンの生成など、各モード間のエネルギーのやり取りは無視できない。また、期待する構造相転移の確認などを行うためには、格子がどのように動いているかの情報を直接調べたいものである。この意味で、X線回折法は非常に強力なツールである。従来からのレーザー誘起X線源の開発により、数百フェムト秒程度のX線パルス（計算上）が得られるようになっており、この手法を用いることによって、直接上記のダイナミクスを観測できる可能性がある。本来、X線回折法では、音響フォノンを測定することができても、光学フォノンは測定できない、というのが常識であった。光学フォノンは重心が移動しない振動であり、回折角度の変化を起こさないのがその理由である。ところが、フォノンにコヒーレンスがあると、構造因子の値に時間的相関が加わり、フォノンの最大変位ベクトル（逆格子ベクトル方向成分） u_i と、フォノン周波数 ω から、 i 番目の原子散乱因子を f_i とすると、*gerade* モードの場合は1次の近似で

$$F = F_c - \left(\sum_j f_j g_j e^{-igr_j} \right) \sin \omega t = F_c - \left(\sum_j f_j g_j \sin(gr_j) \right) \sin \omega t \quad (2)$$

となる（ r_j は原子位置 g は逆格子ベクトル）。このため、物質によっては極めて大きな変化を示す。この測定を行うための実験配置は図1に示すとおりであり、従来から行ってきた時間分解X線回折法とほぼ同じである。中心波長790nm、最大エネルギー 400mJ、パルス幅50fsのレーザーパルスを2本にわけ、その一方を真空チャンバー内で銅テープ表面上に集光して、CuK α 線を発生させる。もう一方のレーザー光は、光学遅延ステージを通して、コヒーレントフォノン励起用として使われる。測定にはX線CCDカメラを用い

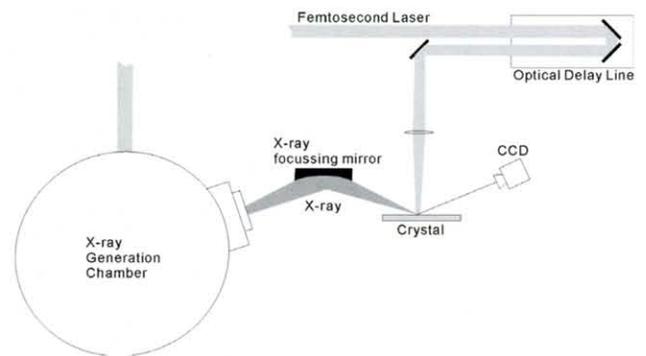


図1. 時間分解X線回折システム
X線光学系には大面積（50×60）、短焦点距離（190mm）のSi(111)湾曲トロイダルミラー、およびGraphite型トロイダルミラー（43×43、 $f=$ ）を使用

て行い、光学遅延ステージをずらしていくと、例えば図2のようなデータが得られる。図2はコヒーレントフォノンを測定したデータではないが、典型的な時間分解型X線回折像のひとつである。CdS単結晶の(002面)をCuKa線で測定したデータで、縦方向に伸びた2本の線はCuKa 1とCuKa 2線である。横軸は回折角度を表し、縦軸はレーザー照射からの時間を表している。50fsのレーザーパルスを一回だけ結晶に集光した実験であり、パルス列のデータではない。このグラフの横方向の変化は、音響フォノンの情報を与えており、各時間ごとに変化しているのは、音響フォノンが群速度をもっているためである(図2中の赤い矢印)。グラフの縦方向には本来光学フォノンの情報が(2)式の2乗に比例する形で含まれてくるが、(1)式の散逸項 γ の影響により減衰するため、光学フォノンの情報はレーザー照射の極初期の段階に含まれていることになる。

現在のところ、実験の準備の段階であるが、GeTeの場合にどのような時間分解X線回折像が得られるかについてのシミュレーションを図3に示しておく。50fsのレーザーパルスを一回だけ結晶に照射した際のCuKa 1とCuKa 2線の回折像を動力学理論の元で計算したものである。図3において、各時間の積分強度に対して、時間方向にフーリエ変換を施すことによって光学フォノンの情報を引き出すことができる。

4. おわりに

仮に、コヒーレントフォノンとマルテンスティックな転移のパスが異なっている場合でも、ポテンシャル障壁の小さな状態間の遷移であれば十分に転移を期待できる。コヒーレントフォノン励起といっても、他のモードがまったくエネルギーをもたないことはありえないので、(1)式の外力項をコヒーレントフォノンの振動に伴うポテンシャルの変動であると考えれば(置き換えてやれば)、熱振動状態の程度に依存して、遷移確率をコントロールすることができるかもしれない。特に、低温にしていけば(コヒーレント振動以外の熱振動のゆらぎを小さくしていくと)、確立共鳴や、さらに低温にしていけば、相が時間的に局在化した状態を観測することも可能であろうと、考えている。

このことは、対象とする現象の絶対値測定が非常に困難である場合であっても、コヒーレントな振動を捉え、周波数情報として取り出すことによって、捉えることができる場合があることを意味している。

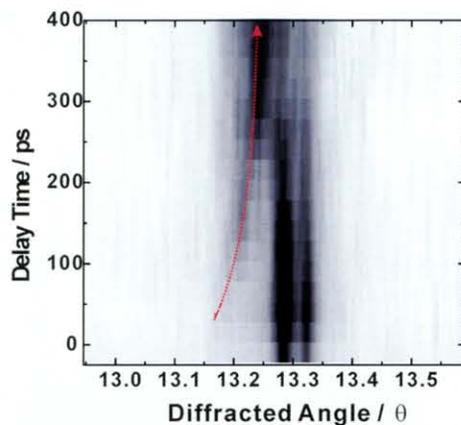


図2. 時間分解X線回折像

CdS(002)単結晶をCuKa 1, CuKa 2($\lambda = 1.54056\text{\AA}$, $\lambda = 1.54437\text{\AA}$)で計測。CdSもウルツ銅構造から岩塩構造へのマルテンスティックな転移パスをもつ。CdSのフォノン周波数は約8THz程度あり、現有の装置では測定分解能が足りない。励起用レーザー波長は800nmであり、このデータは二光子吸収過程を測定したものの。図中の赤い矢印は音響フォノンによるもので、レーザー照射(T=0)から後に回折強度が増加しているのはX線の運動学的効果による。

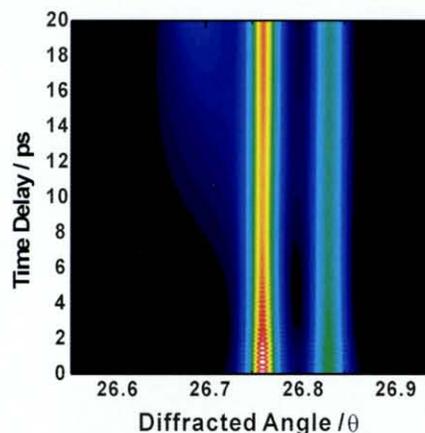


図3. GeTeにおけるモデル計算結果

コヒーレントフォノンの周波数は3.8THzとし、散逸の時定数を約2psとした。フォノンの励起と共に回折強度は全体として減衰していき、低角度側に現れる成分はThomsonの理論から得られる表面からの音響フォノン放射。

共同利用研究報告

一般共同利用研究A報告

東北大学 多元物質科学研究所 佐藤 次雄

研究題目 溶液化学法による機能性無機材料の合成と光化学機能並びにラマン散乱による評価

研究期間 平成16年5月1日～平成17年3月15日

ソルボサーマル法やゾルゲル法に代表される溶液化学法は、従来からの固体間の反応を基礎とする高温固相法や高压下での合成法と比べて、温和な条件で反応が選択的に進行し、化学組成や形態が高度に制御された超微粒子（ナノ結晶）や薄膜の作製が可能であることから、近年多くの研究が活発に行われている。また溶液化学法は、スパッタリング法やレーザーアブレーション法など高真空を必要とする最先端技術と比べて、環境負荷が小さくより簡易で安価なプロセスを構築できる点においても注目されている一方、溶液法で得られる材料の機能は高環境負荷プロセスで得られる材料の機能と比べて劣るという難点が指摘されていた。このため、低環境負荷でかつ高機能化を達成する材料合成プロセスの開発が産業界からも強く要求されている。

上記の背景と産業界からの要望を受けて、本研究では溶液化学法を用いた低環境負荷プロセスによるセラミックス材料の合成と高機能化を目指した。溶液化学法としては、ソルボサーマル法に加えて金属錯体の特徴を生かした錯体重合法ならびに錯体均一沈殿法を選択し、材料の機能としては光化学機能に着目し、とくに紫外線カット機能、光触媒機能と蛍光機能の高度発現を実現させることを目的とした。本研究により得られた主たる成果は以下の通りである。

(1) シリカ被覆セリア超微粒子の合成と紫外線遮蔽特性

ソルボサーマル法を用いて得られるシリカをセリア表面に被覆させたナノハイブリッド材料は、難点であったセリアの酸化触媒活性を低減させるとともに紫外線遮蔽特性の向上を実現させた。

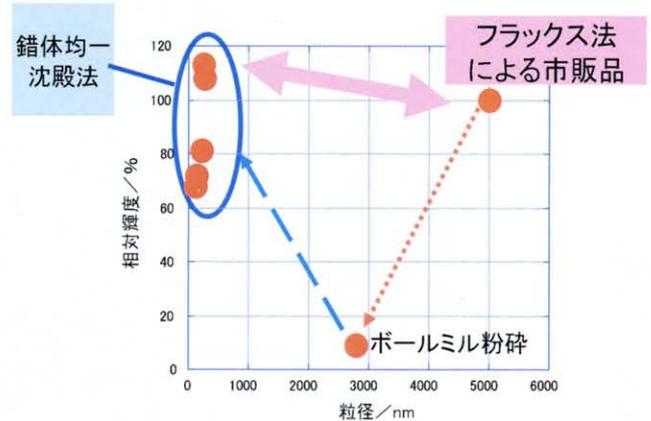
(2) 錯体重合法によるタンタル酸ストロンチウム系水分解光触媒の化学合成と高機能化

錯体重合法を用いて、様々な組成のタンタル酸ストロンチウム (SrTa_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$) を単相で合成し、それぞれの試料粉末に酸化ニッケルを担持した $\text{NiO}/\text{Sr}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$ 型ナノコン

ポジットを作製し、紫外線照射下での水分解光触媒能をテストした。特に $\text{NiO}/\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ は高い活性を示し、また従来からの合成法である固相法による試料と比較し約4倍高い活性を呈した。

(3) 錯体均一沈殿法による高輝度微小粒径 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 系蛍光体の化学合成

グリコール類を錯形成剤に用いることにより、水のみを用いる従来からの均一沈殿法と比べて、粒径が小さく形状の整った沈殿を得ることができる。図に $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 蛍光体の平均粒径と相対輝度との関係を示す。市販の蛍光体（平均粒径5ミクロン、相対輝度100%）をボールミル粉砕すると粒径は小さくなるものの輝度は10%まで大幅に低下した。一方、錯体均一沈殿法で合成した蛍光体はサブミクロンサイズであり、特筆すべきことに粒径200-300nmの領域で市販品の性能を上回る蛍光体を得られている。



図： $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 蛍光体の平均粒径と相対輝度

国際共同研究報告 A

University of Latvia, Institute of Solid State Physics, Linards Skuja
Tokyo Institute of Technology, Materials and Structures Laboratory, Hideo Hosono

研究題目 Study of transparency limiting factors and of mechanisms of defect generation in optical glasses for high-power and ultraviolet laser applications

研究期間 2004. 11. 1～12. 20 & 2004. 1/4～1/24

Purpose

The broader purpose of the project was to establish the reasons which limit the applicability of glassy silica as material for ultraviolet and high-power laser optics. While the presence of molecular hydrogen generally is beneficial to laser toughness of silica, our recent work has found an anomalous increase of stable defect creation when irradiation takes place at low temperatures. The problem was traced down to the interaction of fluorine laser excitation with primary radiation products, interstitial atomic hydrogens (L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, Anomalous Efficient Creation of Stable Color Centers in Wet Silica Glass by High-Dose Fluorine-Excimer Laser Irradiation,

Proc. XX Internat. Congr. Glass, Kyoto, Sept.27-Oct.1 2004, paper O-14-052, p.1-6.).

The specific purpose of the current research was to find out the micromechanism, by which this low-temperature increase of room-temperature stable defect creation takes place. While the previously observed creation of oxygen dangling bonds could be explained in a relatively straightforward way, by destruction of silanol (Si-O-H) bonds, the origins of laser induced silicon hydride (Si-H) and silicon dangling bonds ("E' centers") are not obvious. Therefore, the current study was mainly focused on the structure of silicon dangling bonds in F_2 -laser irradiated wet silica.

Experimental.

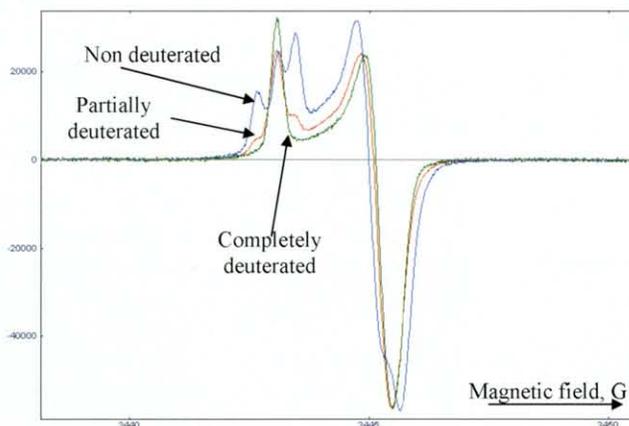
The samples studied involved synthetic "wet" silica samples having hydroxyl (silanol) concentration between 10^{18} and 10^{20}cm^{-3} . Some of the samples were subjected to prolonged heat treatment in deuterium atmosphere, which resulted in different degrees of hydrogen-deuterium isotopic exchange, from 0 to better higher than 95%. The samples were irradiated by fluorine excimer laser (157 nm, 7.9 eV) with typical accumulated doses around 100 J/cm^2 . Irradiation temperatures ranged from 80 to 300K. CW and pulsed-mode electron paramagnetic resonance (EPR) measurements of the samples were performed in X-band and Q-band microwave regions. The changes in silicon hydride and silanol groups due to irradiation were controlled by Fourier-transform infrared (IR) spectrometer, and the changes in optical absorption were measured by double beam VIS-UV spectrophotometer.

Experiments were performed at TIT Nagatsuta campus, few Q-band EPR experiments were done in NINS Institute for Molecular Science in Okazaki.

Results and discussion.

The most important result of this study was an identification of a new kind of silicon dangling bonds in silica (E' centers). This is one of the most basic intrinsic defects in glassy and amorphous silica and a subject of numerous papers and reviews. However, in the F_2 -laser irradiated samples showing anomalously intense defect generation a new, previously not described variant of E' center appeared, which showed new structures in EPR spectra (see Fig.) and smaller than usual silicon hyperfine splitting (400 G). Comparison of samples with different degree of deuterium-

hydrogen exchange unambiguously confirms that the 0.8 G splitting, seen in the EPR spectra (Fig.) is due to superhyperfine splitting on protons. This conclusion was further corroborated by EPR measurements at higher microwave frequencies (Q-band) and electron spin



echo envelope modulation (ESEEM) measurements. The size of the proton superhyperfine splitting and the relative orientation of the axis of hyperfine interaction tensor shows that the proton is located on the hydroxyl group (Si-OH), attached to the dangling paramagnetic silicon bond. This assignment is in good agreement with the existing predictions of ab initio calculations. Previously this kind of centers has been observed only on the surfaces of silicon dioxide. The presence of this defect in the volume (bulk) of glassy silicon dioxide points to a new class of defect processes involving breaking of two silicon oxygen bonds at the same silicon site. This may have important consequences to analysis of photoinduced processes in this optical material.

国際共同研究A報告

Department of Chemistry, National Taiwan University Ru-Shi LIU
Tokyo Institute of Technology Maarit KARPPINEN

研究題目 New-Generation Material-Design for Functional Oxides: Quantitative XANES and Multivariate Data Analysis

Multi-layered transition metal oxides form an important group of next-generation functional materials: the potential applications range from spintronics to thermoelectrics. The layered crystal structure enables us to introduce multiple functions into a single unit cell. The best known examples are (i) the $M_mA_2Q_{n-1}Cu_nO_{m+2+2n+\delta}$ high- T_c superconductors with superconductive CuO_2 - $(Q-CuO_2)_{n-1}$ layer-blocks and $AO-(MO_{1+\delta/m})_m-AO$ "blocking blocks" (for charge balancing), and (ii) the misfit-layered $[(MO_{1+\omega})_x]_m[(AO_{1+\epsilon})_y]_rCoO_2$ thermoelectrics with CoO_2 layers of high electrical conductivity and nonstoichiometric $[(MO_{1+\omega})_x]_m[(AO_{1+\epsilon})_y]_r$ blocks of low thermal conductivity. Such multi-layered oxides characteristically show not only anisotropic physical properties but also inhomogeneous charge distribution along the piling direction of the different layers. An essential step for the deeper understanding of these materials is to characterize them for the layer-specific properties.

The present research project is concerned with the interplay among the precise atomic arrangements, layer-specific charge/carrier concentrations and the functional properties of various multi-layered oxide materials [1-5]. Such interplay has been discussed in a quantitative manner utilizing bond-valence-

sum (BVS) calculations, wet-chemical redox analyses, x-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, neutron diffraction and Seebeck coefficient measurements as experimental tools. We have moreover employed techniques of "statistical multivariate data analysis" or "chemometrics" to look for the relations among the chemical composition, redox state, precise crystal structure (bond lengths and angles), and the magnetic, electrical and other relevant material characteristics. The obtained results assist us to evaluate on how we should delicately tailor the materials in atomic-arrangement level to optimize the desired macroscopic properties, thus contributing in finding a more organized design approach for multi-layered functional oxide materials.

As one of the most prominent techniques, XANES spectroscopy was elaborated to a highly quantitative level within the scope of our project. The XANES spectra were collected for both the O K and transition metal (Cu, Fe or Co) $L_{2,3}$ edges at the HSGM beamline of the National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC, Hsinchu) in Taiwan that covers the photon energy range of 90-1300 eV. In Fig. 1, we show O K -edge XANES spectra for a series of $Cu(Ba_{0.67}Eu_{0.33})_2(Ce_{0.33}Eu_{0.67})_2Cu_2O_{9+\delta}$ samples

of the Cu-1222 superconductor phase with a fluorite-structured (Ce,Eu)-O₂-(Ce,Eu) block between the superconductive CuO₂ planes [3]. The pre-edge peak seen for all the samples about 528.1 eV is the well-known signature of hole states in the *p*-type doped CuO₂ planes in high-*T_c* superconductors. Partly overlapping with this peak another pre-edge peak is seen about 527.3 eV. This peak is due to the hole states in the CuO_{1±δ} charge reservoir. From Fig. 1, it is revealed that loading the phase with increasing amounts of oxygen increases the hole concentration both in the superconductive CuO₂ planes and in the nonsuperconductive CuO_{1±δ} charge reservoir. Utilizing our high-pressure oxygenation technique, samples with optimally doped CuO₂ planes were successfully synthesized and a record-high *T_c* value of 62 K was achieved for the Cu-1222 superconductor.

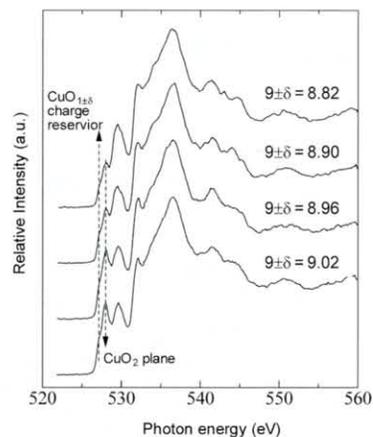


Fig. 1. O *K*-edge XANES spectra for variously oxygenated Cu-1222-phase samples of Cu(Ba_{0.67}Eu_{0.33})₂(Ce_{0.33}Eu_{0.67})₂Cu₂O_{9±δ}: contributions from the CuO₂-plane and CuO_{1±δ}-charge-reservoir hole states are indicated.

References

1. T. Nakane, K. Isawa, R.S. Liu, J.M. Chen, H. Yamauchi & M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **177**, 1925 (2004).
2. M. Karppinen, H. Yamauchi, Y. Morita, M. Kitabatake, T. Motohashi, R.S. Liu, J.M. Lee & J.M. Chen, *J. Solid State Chem.* **177**, 1037 (2004).
3. M. Karppinen, M. Arai, J.M. Lee, T.S. Chan, Y. Morita, J.M. Chen, R.S. Liu & H. Yamauchi, *J. Solid State Chem.* **178**, 1705 (2005).
4. M. Karppinen, Y. Morita, J.M. Chen, R.S. Liu & H. Yamauchi, *Phys. Rev. B*, in press (2005).
5. Y. Yasukawa, J. Lindqvist, T.S. Chan, R.S. Liu, H. Yamauchi & M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **177**, 2655 (2004).

ワークショップ報告

京都大学工学研究科 大崎 純

ワークショップ名：空間構造物の耐震設計と耐震改修に関する研究

目 的

空間構造物は、通常重層骨組型構造物とは異なり、軸力中心の力の流れや、複数の固有振動モードの卓越などの多くの特徴をもっている。しかし、中小規模の体育館などの空間骨組構造物は、重層骨組型構造物の耐震設計法に基づいて設計され、空間骨組特有の現象が十分に考慮されていない。また、大規模空間構造物の耐震設計法については統一的な枠組みは確立されていない。第1回ワークショップでは、空間構造物の地震応答解析法や耐震設計法の最新の研究についての情報交換を行ない、新しい耐震設計法の提案へ向けて議論した。また、既存空間構造物の耐震改修法についても、重層骨組構造物の手法を適用することの妥当性について検討した。さらに、免震・制振などの新しい技術を空間構造物に適用するための問題点について議論した。第2回ワークショップでは、大規模空間構造物を解析・設計するために必要な数値解析技術に焦点を絞り、建築以外の分野も含めた最先端の技術を紹介し、空間構造物の耐震設計への適用可能性について議論した。

第1回ワークショップ

日 時：10月27日(水)、11時～17時10分

場 所：東京工業大学 すすかけ台キャンパス 総合研究館1階大研修室

参加人数：33名

プログラム

応答スペクトル法による中規模ラチスドームの地震応答評価：	竹内 徹 (東京工業大学)
空間構造の耐震性能とは？ -耐震性能評価としてのリスク解析-	立道 郁生 (前田建設工業)
耐震診断に基づく大スパン建築物の耐震性能のスクリーニング評価：	石川浩一郎 (福井大学)
大スパン構造の耐震設計における留意点：	大崎 純 (京都大学)
非構造物 (天井) の設計：	元結正次郎 (東京工業大学)

第2回ワークショップ

日 時：1月14日(金)、13時～17時

場 所：東京工業大学 すすかけ台キャンパス 総合研究館1階大研修室

参加人数：17名

プログラム

インターネットを利用した数値解析コラボレーション：	多田 元英 (大阪大学)
大規模並列有限要素解析：	宮村 倫司 (日本大学)
スペースフレームの非線形解析システム	
SPACEにおける解析モデルと動的解析手法：	村田 賢 (名城大学)
マスターノードとスレーブノードから成る梁要素の応用事例	
-非対称断面梁部材の曲げ振り解析-	元結正次郎 (東京工業大学)

ワークショップ報告

日本大学理工学部 新宮 清志

ワークショップ名：シェル・空間構造物の免震・制振技術に関する研究

目的：シェル・空間構造物はスタジアム・展示場・体育館・野球場等の大空間を必要とする構造物に適用され、多くの研究・設計・施工がなされている。しかし、我が国は地震や台風が多発しており、本構造物に対する合理的耐震(振)・耐風技術の確立が望まれている。その為には、固有振動性状は勿論のこと、減衰機構・減衰性能を明らかにする事が重要である。しかし、シェル・空間構造物の減衰に関する研究は、極めて少ないのが現状である。そこで、先ず減衰機構・性能を明らかにする為の研究を行うものである。また、免震・制振装置を施したシェル・空間構造物の動的挙動を明らかにすると共に、これらの装置の開発が必要と考えられる。更に新構造材料や構法の検討も必要と考えられる。即ち、本研究の目的は、シェル・空間構造物についての固有振動性状・減衰機構・減衰性能を明らかにし、新構造材料・構法を用いて免震・制振化した構造物の動特性を把握すると共に、これらに関連する技術の進展を図ることにある。

I. 第1回ワークショップ

開催期間：平成16年10月4日(月) 13:00～17:00

場 所：東京工業大学すすかけ台キャンパスすすかけホール2階集会室2

参加人数：22名

内 容：

司会	瀧 論 (清水建設)
1. 開会の挨拶	新宮 清志 (日本大学) 13:00～13:05

2. 前回議事録確認 谷口与史也 (大阪市立大学) 13:05~13:10
3. 研究発表・話題提供
- 3-1. 加藤史郎, ○中澤祥二 (豊橋技術科学大学) 13:10~13:40
空間構造物の限界耐力計算法に関する研究
- 3-2. ○谷口与史也 (大阪市立大学)・小河利行 (東京工業大学) 13:05~13:10
二層立体ラチス板の座屈挙動と限界耐力評価
- 3-3. ○田仲敏丈・平塚聖敏・入江寿弘・新宮清志ほか (日本大学) 14:15~14:35
ある円錐形シェルの減衰実験
- <休憩10分>
- 司会 神沢 宏明 (鴻池組)
- 3-4. 青木義男 (日本大学) 14:45~15:35
FRP円筒薬品タンクの内容液の
加速度応答を考慮した振動過渡応答連成解析結果
4. シェル・空間構造物の減衰データベース 15:35~16:05
シェル・空間構造物の応答制御・減衰機構小委員会幹事
立道郁生 (前田建設工業)
5. 国際会議 (カナダ・中国・フランス等) 報告 16:05~16:30
新宮 清志 (日本大学)・谷口与史也 (大阪市立大学)
6. 今後の活動 (意見交換を含めて) 16:30~16:50
新宮 清志 (日本大学)
- ・年度内にもう一度開催する。
 - ・参加人数の減少については、他分野の研究紹介などを実施し、間口を広げる。
 - ・研究内容について自由な雰囲気での議論ができる場であればよい。
 - ・小委員会と同時に開催するのが良い。
 - ・小委員会の期間は継続して実施するのが良い。
7. 閉会の挨拶 立道 郁生 (前田建設工業) 16:50~17:00
・他分野の話題として、JSCAの「構造の世界」が11月9日に開催されるので、是非参加をお願いしたい。

II. 第2回ワークショップ

開催期間：平成17年3月14日 (月) 13:45~17:05

場 所：東京工業大学百年記念館第一会議室

参加人数：13名

内 容：

- 司会 福住忠裕 (神戸大学)
1. 開会の挨拶 新宮 清志 (日本大学) 13:45~13:50
2. 前回議事録確認 谷口与史也 (大阪市立大学) 13:50~13:55
3. 研究発表・話題提供
- 3-1. 青木義男 (日本大学) 13:55~14:55
「構造ヘルスマonitoringのシステム化技術に関する研究動向」

<休憩15分>

- 司会 立道郁生 (前田建設工業)
- 3-2. 熊谷 仁志 (清水建設株) 15:15~16:25
「構造ヘルスマonitoringの開発と適用」
- 3-3. 山田 耕司 (豊田工業高等専門学校) 16:25~17:00
「アーチ構造における損傷制御設計の適用」
4. まとめと閉会の挨拶 新宮 清志 (日本大学) 17:00~17:05
- ・平成17年度も継続申請している。
 - ・ヘルスマonitoringについては今後もワークショップ
話題として採り上げていく。
 - ・建築学会応答制御減衰機構小委員会では2006年に書籍
出版を予定しており、本ワークショップのメンバーに
はご協力をお願いしたい。



鉄骨円錐形シェル

ワークショップ名：10th International Workshop on Chemical Designing and Processing of High- T_c Superconductors and Related Materials (Chem-HTSC X)

1. はじめに

平成16年11月21日(日)～11月22日(月)に、東京工業大学・すずかけ台キャンパス・すずかけホール集会室2において、10th International Workshop on Chemical Designing and Processing of High- T_c Superconductors and Related Materials (Chem-HTSC X)を開催した。本ワークショップでは、高温超伝導体 (HTSC) とその関連物質の化学・物質合成プロセス分野における世界のトップクラスの研究者が集まり、親密な雰囲気の中で、数多くの最新の研究成果に関する発表や質疑・応答やディスカッションが活発になされた。

会議は6つのセッション Cuprates I, Cuprates II, Exotics, Manganites, Double Perovskite, Cobaltites で構成され、すべてのセッションで、本質に迫る質疑・応答やディスカッションが行われた。また、当会議を主催する山内・カルピネン研究室の学生のポスターによる研究成果の紹介があった。

本ワークショップは、EU超伝導ネットワークの主催者であるMarezio教授と本研究所のカルピネン助教授と山内が主催した。

2. ワークショップの目的

前世紀末より、銅酸化物高温超伝導体に代表される「強相関電子系酸化物」の研究が盛んに行われてきているが、昨今は、次世代エレクトロニクス材料などの新材料開発のために、更なる新奇機能の開拓とその発現機構解明/制御法の開発が望まれている。元素置換や「酸素エンジニアリング」に代表されるような化学的プロセスは強力な機能制御手段であり、該分野における最新成果の発表と意見交換は、大いに有意義だと考えられる。そこで、Chem-HTSC Xではこの分野の国内外の最新トピックスを議論し、化学プロセスによる強相関電子系新規実用材料開拓への展望を目的とした。

3. 内容

Cuprates I

まず、Uchida (東大) は高温超伝導体の物理と化学が協力して本物質群が本来的に持つナノスケール不均一性の克服の必要性を強調した。Puig (Barcelona 材料科学研究所, Spain) とLee (ISTEC) はcoated conductor 開発の最新の成果を報告した。前者は化学的手法を後者はPLD手法を用いていた。後者はGd-123超伝導体を採用して、厚みが500nm以上の膜で、 $T_c \geq 90K$, $J_c \geq 2 \times 10^6 A/cm^2$ を達成したと報告した。

Cuprates II

Naito (東京農工大) は T' 構造をもつ $La_{2-x}RE_xCuO_4$ 薄膜がCuの見かけの原子価が+2であるにもかかわらず超伝導を示すことを報告し、高温超伝導体が「電荷ドープしたモット絶縁体」であるとする「常識」に果たした突きつけた。試料合成プロセスの高精度制御により真相が解明されるのが待たれる。Jin (中国科学院) は、高圧法により (超伝導を示すかどうか未確定の) 0201相である $Sr_2CuO_{3+\delta}$ の単一相試料を合成し、 $T_c = 95K$ を得たと報告した。Chen (台湾同步輻射研究中心) はBi-2212にIやHgI₂, (Py-CH₃)₂HgI₄をインタカレートし、XANESにより決定したCuO₂面のホール量と T_c の関係を議論した。

Exotics

Takagi (東大) は、頑固な常磁性体である $Sr_3Ru_2O_7$ にすこし (5%) のMnを溶解するだけで、低温で反強磁性転移を起こすことに成功した。STM観察結果、これはRu⁴⁺イオンの軌道とMn不純物軌道が混成するためであるとした。Gauzzi (IMEM-CNR, Italy) はダブルペロブスカイト $NaMn_7O_{12}$ がCE構造スピン配列をもつとき異常な軌道配列が見られることを報告し、その模型を提案した。これと同じ構造の $CaCu_3Ru_4O_{12}$ が新規の重いフェルミ粒子系酸化物であることをKobayashi (早大) が報告した。Yamauchi (東大) は、 β 酸化バナジウム $A_{0.33}V_2O_5$ ($A=Li, Na, Ag$) の圧力と温度の状態図を作成し、これら酸化物では圧力によりまず電荷整列が、つづいて超伝導状態が誘起され、特に $A=Li$ のとき、 T_c が24Kと高いことを報告した。

Manganites

Raveau (CRISMAT, CNRS/ENSICAEN, France) はマンガン酸化物ペロブスカイトにおける軌道および電荷整列現象について豊富なデータと経験とするどい洞察によるレビューをした。Matsui (物質機構) はローレンツ透過型電子顕微鏡をもちいた $La_{2-2x}Sr_{1-2x}Mn_2O_7$ 系の磁気ドメインの直接観察結果を報告した。ドメイン構造がホール濃度に依存することを見いだした。Liu (国立台湾大学) はCMR効果とMC (magnetocapacitance) 効果を合わせもつ $TbMnO_3$ へのNa置換効果について報告した。

Double Perovskite

Karen (東工大/Oslo大, Norway) は、層状ダブルペロブスカイト $REBaFe_2O_5$ におけるVerwey型相転移 (電荷分離・整列転移) について詳細なレビューを行なった。またLindén (東工大/Åbo Academi大, Finland) は、ハーフメタルであるダブルペロブスカイト Sr_2FeMoO_6 を用いた高MR効果バルク材料の開発について報告した。Moritomo (名古屋大) は $REBaFe_2O_5$ やパイロクロアにおける圧力効果の結晶構造に及ぼす影響について報告した。

Cobaltites

Takayama-Muromachi (物材機構) は、一昨年同氏らが発見し話題を呼んだ、含水層状コバルト酸化物超伝導体の合成方法、各種の相、物性について詳しいレビューをした。Yoshimura (京大) は同じ含水層状コバルト酸化物超伝導体の電子状態についてNMR/NQRデータに基づく模型について議論し、 f 波超伝導の可能性について言及した。Liu (台湾彰華師範大) は、含水層状コバルト酸化物超伝導体の合成に $KMnO_4$ を用いる新しいプロセスを提案した。Miyazaki (東北大) は、各種ミスフィット層状コバルト酸化物の構造変化が物性に及ぼす影響について議論した。Maignan (CRISMAT, CNRS/ENSICAEN, France) は、原子価が4+に近いCoを含有するコバルト酸化物ペロブスカイト系における熱電変換特性や強磁、磁気抵抗効果について報告した。

Student Posters

山内・カルピネン研の大学院生が、13枚のポスターにより、本研究室の研究活動の状況を報告した。これらポスターは、外部の参加者の投票により評価され、上位者にはRaveau教授より表彰が手渡された。

4. まとめ (成果)

以上の21の講演と13の院生のポスター報告では、Cu, Mn, Co, Feの様々な構造の酸化物において、高温超伝導や強磁性、CMR効果、高熱電変換特性、電荷整列転移など大変有用で多彩な物性／機能が見られるが、それらは、電荷（原子価）、軌道、スピンの空間配列の立場から統一的に理解できつつあることが完成された。しかし、真の材料機能設計を行うには、まだまだ該分野の研究の推進が必要である。とくに明確になってきたのは、空間的均一性を制御した物質創製プロセス開発の必要性である。

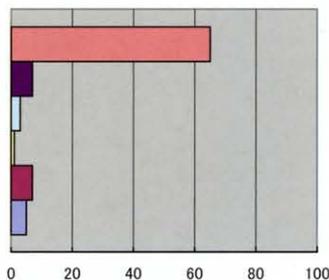


共同利用研究の統計

採扱件数内訳

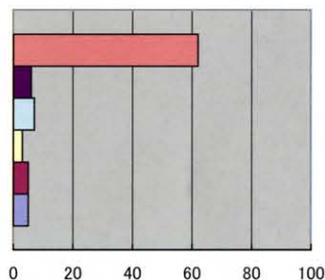
2004年度 (合計88件)

- 他大学(65件)73.9%
- 所内(7件)8.0%
- 国立研究所(独法人を含む)(3件)3.4%
- 民間企業(1件)1.1%
- 海外(7件)8.0%
- その他(5件)5.7%



2005年度 (合計88件)

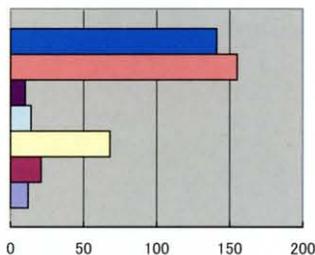
- 他大学(62件)70.5%
- 所内(6件)8.0%
- 国立研究所(独法人を含む)(7件)8.0%
- 民間企業(3件)3.4%
- 海外(5件)5.7%
- その他(5件)5.7%



共同研究者数内訳

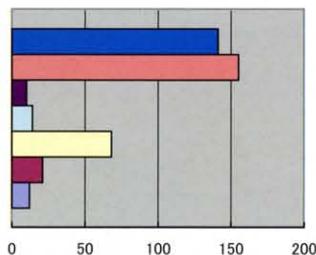
2004年度 (合計421人) (研究終了時)

- 大学教官<所外>(141人)33.5%
- 大学教官(155人)36.8%
- 国立研究所(独法人を含む)(10人)2.4%
- 民間(14人)3.3%
- 大学院生(68人)16.2%
- 海外研究者(21人)3.8%
- その他(12人)2.9%



2005年度 (合計399人) (申請時)

- 大学教官<所外>(125人)31.3%
- 大学教官(140人)35.0%
- 国立研究所(独法人を含む)(21人)5.3%
- 民間(7人)1.8%
- 大学院生(77人)19.3%
- 海外研究者(19人)4.8%
- その他(11人)2.8%



平成17年度共同利用研究採択結果一覧

番号	種目	研究課題	研究代表者	研究者所属機関	対応教員
001	一般B	高靱性セラミックスにおける熱衝撃下き裂進展機構の解明	若山 修一	東京都立大学大学院工学研究科	赤津
002	特定	局所高応力場における材料の破壊と変形	赤津 隆	東京工業大学応用セラミックス研究所	赤津
003	一般B	熱収縮性酸化物の低温熱容量	齋藤 一弥	筑波大学大学院数理物質科学研究科	阿竹
004	一般B	新規物質を含むバリウム・チタン系酸化物強誘電体の比熱	秋重 幸邦	島根大学教育学部	阿竹
005	一般B	酸素欠損六方晶BaTiO ₃ の巨大誘電特性に関する研究	余野 建定	宇宙航空研究開発機構宇宙研究本部	伊藤
006	一般B	量子常誘電体、強誘電体ペロブスカイト薄膜の探索	高島 浩	独立行政法人 産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門	伊藤
007	一般B	(Na,K)NbO ₃ -ATiO ₃ 固溶体の相図に関する研究	王 瑞平	独立行政法人 産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門	伊藤
008	一般B	秩序ペロブスカイト型酸化物Cd ₃ TeO ₆ の膜化及びその物性評価	吉村 千里 (単 躍進)	宇都宮大学工学部応用化学科	伊藤
009	一般C	悪い金属的セラミックスの強相関電子状態と物性制御	的場 正憲	慶應義塾大学理工学部	伊藤
010	一般B	酸化物熱電材料の合成と熱電特性に関する結晶学的研究	豊田 丈紫	石川県工業試験場	奥部
011	一般B	ペロブスカイト型・ガーネット型化合物の陽イオンの席選択性と構造変化	吉朝 朗	熊本大学理学部理学科	奥部
012	国際A	New-Generation Material-Design for Functional Oxides:Quantitative XANES and Multivariate Data Analysis	LIU Ru-Shi	Department of Chemistry, National Taiwan University	KARPPINEN
013	一般B	融合機能をもつ窒化ガリウム基無機固体における相転移	吉川 信一	北海道大学大学院工学研究科	川路
014	一般B	ペロブスカイト型酸化物の非調和性あるいは無秩序性と相転移	黒岩 芳弘	岡山大学理学部	川路
015	一般C	有機溶媒とのミリングによるタングステンブロンズの生成挙動の観測	高井 茂臣	鳥取大学工学部	川路
016	一般B	微視的構造制御によるペロブスカイト型強磁性酸化物薄膜の新機能探索	花屋 実	群馬大学工学部材料工学科	伊藤
017	一般B	人工合成ダイヤモンドを用いたEQCMによるヒューマンセンシング技術	吉原佐知雄	宇都宮大学大学院工学研究科	伊藤
018	一般B	レーザーショックにより誘起される構造相転移のダイナミクス	阿藤 敏行	東北大学金属材料研究所	近藤
019	一般B	軽量高強度材料におけるデブリクラウド生成初期課程の観察	齊籐 文一	防衛大学校応用科学群応用物理学科	近藤
020	一般C	レーザー誘起衝撃波による超高速飛翔体加速と状態方程式研究への応用	吉田 正典	独立行政法人 産業技術総合研究所 爆発安全研究センター	近藤
021	一般B	DACによる高圧下单結晶X線構造解析	工藤 康弘	東北大学大学院理学研究科	佐々木
022	一般B	機能性セラミックスの電子レベルでの構造解析	坂田 誠	名古屋大学大学院工学研究科	佐々木
023	特定	機能性材料における構造と物性の相関	佐々木 聡	東京工業大学応用セラミックス研究所	佐々木
024	一般B	バイオマス由来炭素材料の微構造制御	山本 修	秋田大学工学資源学部	田邊
025	一般C	熱間等方加圧法を用いて作製したガラス状炭素の微細構造	山中 淳二	山梨大学大学院医学工学総合研究部	田邊
026	一般B	酸化物希薄磁性半導体材料の作成と透明電磁波シールド効果	吉野 賢二	宮崎大学工学部電気電子工学科	谷山
027	一般C	磁性金属/酸化物複合エピタキシャル薄膜の成長と磁気異方性制御に関する研究	柳原 英人	筑波大学数理物質科学研究科 電子物理工学専攻	谷山
028	特定	マイクロ・ナノ領域でのエキゾチック磁気・伝導とスピントロニクス	谷山 智康	東京工業大学応用セラミックス研究所	谷山
029	一般B	スピントロニクスオーバー・錯体の熱的および磁気的性質に関する研究	宮崎 裕司	大阪大学大学院理学研究科附属 分子熱力学研究センター	東條
030	一般C	顕微ラマン分光法による衝撃圧縮試料の研究	庭瀬 敬右	兵庫教育大学	中村
031	一般C	超短パルスレーザー照射による化合物半導体の高速応答	大川 和宏	東京理科大学理学部応用物理学科	中村

番号	種目	研究課題	研究代表者	研究者所属機関	対応教員
032	ワークショップ	衝撃材料研究ワークショップ	田村 英樹	防衛大学校応用科学群応用物理学科	中村
033	一般C	オキシカルコゲナイドガラスの光誘起現象	田中 啓司	北海道大学大学院工学研究科	細野
034	一般B	Ag系デラフォサイト型酸化物固溶体の合成と熱電特性	安川 雅啓	高知工業高等専門学校物質工学科	細野
035	一般B	π 共役有機半導体を用いた電界効果デバイスの開発	高木 英典	東京大学大学院新領域創成科学研究科	松本
036	一般B	酸化物エピタキシャル薄膜の新機能開発	川崎 雅司	東北大学金属材料研究所	松本
037	一般C	Analysis of charge transfer layers in thin oxide films	Lippmaa Mikk	東京大学物性研究所	松本
038	一般C	III-V族窒化物半導体の光触媒効果の検討	角谷 正友	静岡大学工学部電気電子工学科	松本
039	一般C	コンビナトリアル薄膜法を用いた酸化物材料の合成と評価	桑野 潤	東京理科大学工学部工業化学科	松本
040	一般C	エピタキシャル遷移金属酸化物を用いた不揮発性メモリー素子の開発	大久保勇男	東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻	松本
041	一般C	コンビナトリアル材料合成と電子材料開発への適用	知京 豊裕	物質材料研究機構 ナノマテリアル研究所	松本
042	一般B	化学修飾された層状ミスフィットコバルト酸化物の結晶構造と熱電特性	宮崎 讓	東北大学大学院工学研究科	本橋
043	一般B	Bi系高温超伝導体の基礎物性評価	松下 照男	九州工業大学情報工学部	本橋
044	国際B	Hunt for the first halfmetallic A-site-ordered double-perovskite oxid	KAREN Pavel	Department of Chemistry, University of Oslo	本橋
045	国際B	Studies on Architecturing microstructure of carbon through addition of carbon nano-materials in the precursors and investigation of mechanical and electrical properties of the developed carbon products	MANOCHA MOHAN LALIT	Sardar Patel University, INDIA	安田
046	国際B	Studies on development of carbon nanomaterials reinforced ceramics through sol-gel route and their characteristics	MANOCHA M SATISH	Sardar Patel University, INDIA	安田
047	一般B	$\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ の電子構造観察	植田 和茂	九州工業大学工学部	柳
048	一般B	セラミックス材料の組織制御による強靱化	早川 元造	鳥取大学工学部	山内
049	一般B	TEM-EDXならびに熱天秤による歯科用陶材／金属接合界面微細構造のキャラクタリゼーションと接合機構の解明	白石 孝信	長崎大学大学院医歯薬学総合研究科	山内
050	一般B	クラスレート化合物の熱電的性質とナノ構造	羽坂 雅之	長崎大学工学部	山内
051	一般C	高度な機能性をもった酸化物材料の作製および電磁気的および熱的特性の評価	杉原 淳	湘南工科大学工学部 マテリアル工学科	山内
052	国際A	From bulk materials to thin films: Innovative material design of halfmetallic oxides for spintronics	NIINISTÖ Lauri	Lab. Inorg. & Anal. Chem., Helsinki University of Technology	山内
053	一般B	熔融法による複合酸化物蛍光体の合成	戸田 健司	新潟大学大学院自然科学研究科	吉村
054	一般B	環境生命科学のための高機能材料の創製	井奥 洪二	東北大学大学院環境科学研究科	吉村
055	一般B	水溶性チタン錯体を用いた酸化チタンナノ粒子の水熱合成	垣花 真人	東北大学多元物質科学研究所	吉村
056	一般B	紫外ラマン散乱によるセラミックスの高温その場観察	藤森 宏高	山口大学大学院医学研究科	吉村
057	一般C	生体模倣結晶成長制御による機能性材料の合成	今井 宏明	慶應義塾大学理工学部応用化学科	吉村
058	一般C	水溶液中での酸化セリウム膜の作製に及ぼす水熱処理の影響	伊熊 泰郎	神奈川工科大学応用化学科	吉村
059	一般B	酸化物ナノ構造の放射光X線回折による精密測定	坂田 修身	放射光利用研究促進機構 財団法人 高輝度光科学研究センター	吉本
060	一般B	高機能性セラミック薄膜の創製と物性に関する研究	篠崎 和夫	東京工業大学大学院理工学研究科	吉本
061	一般C	半導体基板上に作製した窒化ガリウムインジウム混晶膜の成長初期過程に関する研究	淀 徳男	大阪工業大学工学部 電子情報通信工学科	吉本
062	一般C	非晶質薄膜の作製と機械物性評価	花田 禎一	京都大学大学院理学研究科	吉本

番号	種目	研究課題	研究代表者	研究者所属機関	対応教員
063	一般C	炭素系材料の薄膜へのインターカレーション・ドーピングによる構造・電子物性の制御	沖野不二雄	信州大学繊維学部	吉本
064	一般C	レーザーを使った高機能材料開発とX線精密構造評価	金子 智	神奈川県産業技術総合研究所電子技術部	吉本
065	一般C	高分子プリカーサーから作製されたセラミックスの高温変形	石原 知	独立行政法人 物質・材料研究機構	若井
066	一般C	ブレンド前駆体からの複合セラミックス合成時におけるダイナミック構造決定因子について	成澤 雅紀	大阪府立大学大学院工学研究科	若井
067	一般C	窒化ケイ素セラミックスの高温変形に関わるオキシナイトライド系融体の物性測定	中島 邦彦	九州大学大学院 工学研究院材料工学部門	若井
201	一般B	高温時における鋼板の材料軟化特性と弾塑性座屈挙動に関する研究	大塚 貴弘	名城大学理工学部建築学科	安部
202	ワーク ショップ	空間構造における非線形解析の現状	村田 賢	名城大学理工学部建築学科	笠井
203	一般B	大きなエネルギー吸収能力を備えたPCaPC技術の開発	河野 進	京都大学工学研究科建築学専攻	香取
204	一般C	プレストレスを導入した柱・梁接合部のせん断破壊性状を検討する解析的研究	岸田 慎司	東京都立大学大学院 工学研究科建築学専攻	香取
205	一般B	耐荷機構に基づいた水平力を受ける土壁の構造性能評価法の開発	村上 雅英	近畿大学理工学部	坂田
206	一般B	粘弾性ダンパーを用いた既存鉄筋コンクリート造建築物の制震補強に関する研究	倉本 洋	豊橋技術科学大学 工学部建設工学系	坂田
207	一般B	RC外柱梁接合部の梁主筋折曲げ定着に関する有限要素解析	後藤 康明	北海道大学大学院工学研究科	坂田
208	一般B	木造住宅の耐震補強に用いる制震装置付き耐力壁の性能評価に関する研究	五十田 博	信州大学工学部 社会開発工学科建築コース	坂田
209	一般B	鉄筋コンクリート柱の付着挙動に及ぼす横方向プレストレスの影響	渡部 洋	長崎総合科学大学工学部建築学科	篠原
210	特定	建築物の損傷制御と損傷評価方法	篠原 保二	東京工業大学建築物理研究センター	篠原
211	一般B	耐震・耐熱建設材料に対する物質化学的アプローチ	榎本 尚也	九州大学大学院工学研究院 応用化学部門（機能）	田中
212	一般C	強風下における機械固定工法による防水層の挙動に及ぼす各要因の検証	加藤 信男	東急建設株式会社 技術研究所	田中
213	一般C	セメント硬化体の水分吸脱着挙動と寸法変化に関する研究	濱 幸雄	室蘭工業大学工学部	田中
214	一般B	内部梁・柱接合部域の梁主筋の付着性状に関連する影響因子	上村 智彦	芝浦工業大学工学部	林
215	一般C	ピロティ形式RC建物の耐震改修と確率論的性能評価	長江 拓也	京都大学防災研究所地震災害研究部門	林
216	一般C	シーリング材の人工劣化試験装置の開発と評価試験方法の提案	竹本 喜昭	清水建設技術研究所	宮内
217	一般C	鋼構造部材の試験温度による延性破壊－脆性破壊	半貫 敏夫	日本大学理工学部建築学科	山田
218	一般A	建築構造物崩壊の現象解明とその軽減に関する先進的実験研究	関 松太郎	株式会社大林組技術研究所 建築振動制御研究室	和田
219	一般C	スマート建築構造システムの応用のための基礎研究	緑川 光正	独立行政法人建築研究所	和田
220	国際B	鋼構造骨組の柱材による層間変形集中抑制効果	木村 祥裕	長崎大学工学部構造工学科	和田
221	ワーク ショップ	シェル・空間構造物の免震・制振技術に関する研究	新宮 清志	日本大学理工学部	和田

新任教官紹介



谷山 智康 セラミックス機能部門 講師

平成16年8月にセラミックス機能部門講師として着任致しました谷山智康です。専門はナノ粒子、細線、超薄膜等の“微小磁性体”に発現する物理とスピントラニクスに代表される新しいエレクトロニクスデバイスの開発を目指して、世界各国の研究者が大変な勢いで研究開発を進めている分野です。

私は、最近、特にスピン注入とスピン検出の研究を中心に、ナノ磁性、スピントラニクスの研究を推進しています。研究教育を通じて、研究所の発展に貢献できるよう努力したいと思っておりますので、どうぞ宜しくお願い致します。



松下 伸広 セラミックス解析部門 講師

平成17年3月1日付にて、応用セラミックス研究所セラミックス解析部門講師に着任致しました松下伸広です。本学理工学研究科電子物理工学専攻助手として、フェライトを中心とした酸化物磁性材料の微粒子・薄膜の作製プロセス開発と、それらのナノバイオ応用や高周波デバイス応用に関する研究を行ってまいりました。自らの研究領域を広げると共にその内容を深めていくことによって、世界的に評価されている応用セラミックス研究所の更なる発展に貢献していきたいと思っております。どうぞよろしく御願致します。



奥部 真樹 セラミックス解析部門 助手

平成16年11月より応用セラミックス研究所・佐々木研究室の助手に赴任いたしました奥部真樹と申します。これまで、X線吸収分光法(XAFS法)を中心に、超高压高温実験や微量分析などを用いて、地球惑星物質物性やイオン導電体の物性に関する研究を行ってまいりました。箱根を越えて東日本に住むのは初めてで、大変エキサイティングな毎日を過ごしております。先生方や学生の皆さんとの活発な議論・交流を通して、新しい研究を進展させるとともに、色々なことに見識を深めて行けたらと思っております。どうぞよろしく御願致します。



多田 元英 材料融合システム部門 客員教授

建築物理研究センターの客員助教授としてお世話になる大阪大学工学研究科建築工学専攻の多田元英です。主に建築鋼構造を研究対象として構造性能や耐震性能の把握に携わって参りました。とりわけ、数値解析プログラムの開発とそれを用いた解析的な研究に力を注いでいます。現在は、さまざまな研究者が開発した既存の構造解析プログラムを統合して、建物全体を高精度に解析しようというコラボレーション構想に取り組んでいます。和田章先生や山田哲先生のご指導の下、解析研究者だけでなく実験研究者も交えて、コラボレーションの輪を広げたいと思っております。どうぞよろしく御願致します。



長谷見雄二 材料融合システム部門 客員助教授

火災を中心とする建築防災が専門です。火事でひどい目にあうのは人、建物、財産、企業や社会の活動など様々ですが、火災の諸現象を、安全計画の入力条件となるような形で解明したいと念願しています。構造との関係では、構造部材自体が燃えてしまう木造の耐火性能とその特徴をいくらかでも生かす耐火設計、金属構造等の火災加熱性状の把握と部材の熱的応答の予測に取り組んできました。田辺平学以来のクリスピーな構造防火研究の伝統を継承する安部先生のもとで、構造の火災安全計画の新しい可能性の開拓にチャレンジしたいと思っております。

非常勤研究員の研究課題

坂田研究室	山下 忠道	免・制震構造物を対象とした地震応答制御に関する研究
安田研究室	松井啓太郎	カーボンナノファイバーを強化材とした炭素複合材料の開発とそのマトリックス組織の応力黒鉛化に関する検討
若井研究室	吉田 道之	ナノ結晶セラミックスの超塑性変形機構に関する研究

教員異動（平成16年5月1日～平成17年5月31日現在まで）

平成16年5月16日	山脇 康知	退職	セラミックス解析部門助手
平成16年6月16日～平成17年3月31日	Takeuchi Ichiro		セラミックス機能部門客員助教授（外国人）
平成16年8月1日	谷山 智康	昇任	セラミックス機能部門講師
平成16年9月15日～平成16年12月16日	Kran Pavel Josef		セラミックス機能部門客員教授（外国人）
平成16年10月1日	細野 秀雄	昇任	本学フロンティア創造共同研究センター
平成16年10月1日～平成17年3月31日	中山 弘		セラミックス機能部門客員教授
平成16年10月1日～平成17年3月31日	黒岩 芳弘		セラミックス解析部門客員助教授
平成16年11月1日	奥部 真樹	着任	セラミックス解析部門助手
平成17年1月1日～平成17年3月31日	Takeru Igusa		材料融合システム部門客員教授（外国人）
平成17年3月1日	松下 伸広	昇任	セラミックス解析部門講師
平成17年3月31日	鯉沼 秀臣	定年退職	応用セラミックス研究所所長
平成17年3月31日	渡邊 友亮	退職	構造デザイン研究センター助手
平成17年3月31日	京免 徹	転出 退職	国立大学法人群馬大学助教授 セラミックス機能部門助手
平成17年4月1日～平成18年3月31日	松原 秀彰		セラミックス解析部門客員教授
平成17年4月1日～平成17年9月30日	長谷見雄二		材料融合システム部門客員教授
平成17年4月1日～平成17年9月30日	多田 元英		材料融合システム部門客員助教授
平成17年4月1日～平成18年3月31日	垣花 真人		構造デザイン研究センター客員教授
平成17年4月1日～平成18年3月31日	佐伯 英一郎		材料融合システム部門客員教授
平成17年4月1日～平成18年3月31日	桜本 文敏		材料融合システム部門客員助教授
平成17年5月1日～平成17年8月16日	Hao Wang		材料融合システム部門客員教授（外国人）

応用セラミックス研究所ニュースレター通巻第14号

発行日 平成17年5月1日
編集・発行 東京工業大学応用セラミックス研究所
広報委員会・共同利用委員会
問い合わせ先 東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用推進室
〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R3-28
TEL. 045-924-5967 FAX. 045-924-5978
電子メール suishin@msl.titech.ac.jp
h_hirose@msl.titech.ac.jp
ホームページ <http://www.msl.titech.ac.jp>

