

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13999

研究課題名（和文）高圧流体を用いる化学的コンビナトリアル成膜技術の開発と光応答新磁性材料の探索

研究課題名（英文）Establishment of Chemical Deposition Technique using High Pressure Fluid for the Investigation of Optical/Magnetic Materials

研究代表者

中根 茂行（NAKANE, TAKAYUKI）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：40354302

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、基板に10MPa程度の高圧水を利用して前駆体原料を運び、基板の加熱温度を制御することで遷移金属酸化物の薄膜試料を得ることに成功した。また、コンビナトリアル的に膜厚と生成条件の環境因子を検証できる傾斜材料化した試料を得ることもできた。更に、製膜対象とする試料の基礎物性研究を行った結果、一般的には積層薄膜や層状材料に見られる交換バイアス効果が、単一相試料である三元系スピネル型酸化物系でも発現することを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料開発研究分野では、低温高圧流体を用いる化学反応をターゲットにした製膜技術、特に溶液化学的な製膜手法としてのコンビナトリアル技術は存在しなかった。したがって、本研究成果を足掛かりに製膜技術に種々の工夫・改良を加えれば、酸化物薄膜にとどまらない広義な意味で化学合成全般に応用できる基盤技術になると考えている。

一方、基礎物性研究的な製膜も、試料の局所領域磁性を操作することで試料全体のマクロ磁性を制御できることを見出した点が興味深い。また、本研究で見出したいくつかのセレンディピティ的な発見も、基礎学術的分野では、新たな機能性材料の創製に資する有意義な研究シーズであると考えている。

研究成果の概要（英文）： This study succeeded in developing novel chemical deposition technique using water fluid with 10 MPa of high pressure. This technique enables us to prepare the transition-metal oxide as the gradient material form which is useful for the investigation applying combinatorial approach.

On the other hand, our fundamental research found the exchange-bias effect in the single phase of spinel-type ternary oxide. This effect is usually identified in the interface region of multilayer film/materials.

研究分野：水熱合成、セラミックスプロセッシング、基礎物性

キーワード：化学合成 製膜 遷移金属酸化物 基礎物性 水熱合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、エレクトロニクスに関連する多くの材料物性研究分野では、物質の低対称性に注目した数多くの物理概念が提唱されている。しかし、こうして期待される新奇物質の多くは、各材料の表面や界面に特化した物性である場合が多く、その物質自体の作製は容易であっても、機能発現に向けた作製条件の探索が研究課題となることが多い。したがって、こうした視点に基づく材料物性研究では、薄膜形状の試料作製が必須と呼べるくらい重視される。そしてこの場合、製膜手段としては真空製膜装置が最も汎用的に活用されている。

真空製膜技術は、一言で括れるほどシンプルではなく、装置構成によって生じる多種多様なスペックや優位性を考慮すると、広範な可能性を期待することができるが、一般論的に、真空環境で製膜する故の清浄性や高い再現性がその後続く評価研究を格段に容易にする一方で、製膜しようとする物質の創製能力は、熱力学的安定性が比較的広いか、基板等の界面で準安定相として生成できそうな構造・組成の物質に限定される。また、真空という環境の性質上、液体状態を経由する物質創製は得意ではない。一方、化学的手法に基づく合成技術も、一言で括れるほどシンプルではないが、一般論的に真空製膜装置とは異なる形で表面や界面に現れる新奇物性の顕在化に広範な実証能力を有している。特にコアシェル形状や有機-無機ハイブリット化など、特異な多相構造を有するナノ粒子の合成・設計や、液体状態を経由する生成反応、あるいは原料調整に対する自由度の高さなどには化学合成ならではの優位性がある。申請者が現在研究を行っているセラミックス化合物でも、高表面積化、欠陥導入、秩序化構造の形成などを上手に活用すれば、低対称性物質の生成に有利な試料作製技術になりうる。また、有機-無機ハイブリット化合物やコンジット材料の作製など、真空成膜装置では実現しづらい表面・界面を有する試料を作製できる技術と見ることもできる。しかし、溶液化学反応によるセラミックス合成は、一般論としてナノクリスタルや粉体などの“粒”を作る手法に特化して発展してきた感は否めない。製膜技術もいろいろあるが、高度な表面改質やコーティング技術的なものが多く、化学合成ならではの生成物を“堆積”あるいは“配列”させる用途では、まだまだ多くの課題を抱えている。

申請者は、この点に注目し、気体の流れを活用する真空製膜装置と同様の概念で、液体の流れを活用する化学的な製膜装置の開発に勤しんできた。ただ、その経験で、化学的な製膜技術は真空製膜技術にはない可能性があるものの、実際的な面であるレベル以上での“均質化”が難しいと感じていた。そこで、この問題をプラス材料と解釈できる研究はないかと考え、注目したのが、コンビナトリアル的な材料合成技術である。コンビナトリアル研究では、意図的に傾斜材料を作製し、局所的な構造や物性と作製条件との関係性を評価・解析・フィードバックすることで研究効率を上げようとする研究手法である。この手法の潜在的な活用範囲は広い。特に近年、材料創製研究では、第一原理計算やマテリアルズインフォマティクスなど、理論的アプローチで物性予測をして、有望な材料を創出しようとする潮流がある。しかし、どんなに優れた材料を予測しても、作れなければ意味がなく、熾烈な国際競争の中では、予測した材料は迅速に実証しなければ他国に利する結果を招く。こうした状況を踏まえると、コンビナトリアルの実験技術の重要性は、今後更に高まるだろう。しかし、製膜技術に関するコンビナトリアル的手法では、真空製膜に関する議論が主流であり、溶液化学的な反応の活用をターゲットにした基盤技術が存在しなかった。特に、低温高圧流体を用いる化学合成は、有機-無機ハイブリッド化や準安定秩序構造の形成など、この条件下だからこそ実現できる材料が多数存在するにも関わらず、これらの生成物を製膜化する基盤技術は、コンビナトリアル的手法以前に製膜技術そのものが未発達の状態である。これらの材料に対し、微細組織や物性情報、及びその作製条件を効率的に探索できる材料合成技術を開発すれば、革新的な機能性材料の創製に資する非常に有意義な取組となる。また、流体を使う化学的な合成技術は、基板を工夫すれば、各種マーカーや特殊環境下での培養実験等、バイオ研究にも活用できる。材料のみならず、生化学・薬学・医学など、広範囲な分野への発展が見込める本研究の波及効果は極めて大きい。

こうした背景と思考に基づき、申請者は、化学的なコンビナトリアル的な材料開発手法の構築を目指し、水熱合成技術を基に独自の製膜技術を開発することを主目的とする本研究を立案・計画した。

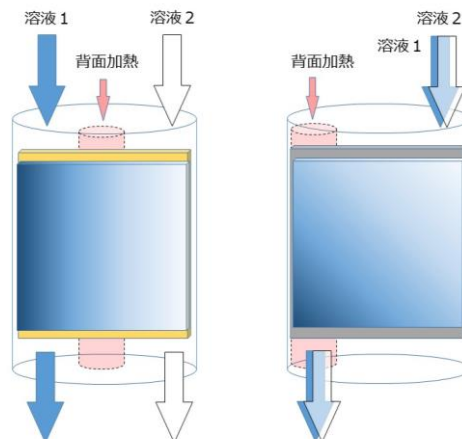
2. 研究の目的

本研究の目的は、化学的なコンビナトリアル的な材料開発手法の構築を目指し、水熱合成技術を基に独自の製膜技術を開発することである。基本原理は、製膜時に生じる化学反応を意図的に生じさせて不均一化し、薄膜試料を傾斜材料化するという考えに基づいている。また、研究期間内では、薄膜合成装置を開発するだけでなく、開発技術の実用性・有意性の実証を目指し、従来の化学合成技術では手間と困難を要した三成分系化合物薄膜に関する研究したいと考えた。そのため、装置開発と並行して製膜対象とする試料の選択を行うという趣旨で、機能性材料研究として種々の新奇的な発見を期待できる遷移金属酸化物、特にスピネル系の酸化物に注目し、“どのような物質を、どのような組成・構造で作製すべきか？”という探索的な物性研究も行うこととした。

3. 研究の方法

研究計画は、実際に受け取ることができた各年度の研究費や、各年度に得られた実験結果に応じて、適宜細部を修正した。

まず、主目的とする水熱合成技術を基にする製膜技術の開発であるが、基本的には、申請者が有する実験機器の改良・再構築を行うこととし、機器改良や部品の購入で研究費を使用した。装置原理は、申請時に例示した右図のうち、流体の導入ラインを一つとする右側の構想を採用した。基板の加熱温度は、不均一にするのに十分な試料空間が構築できないので、代わりに、流体が基板全面に均一に接しないような構造にして、流体の速度や濃度に不均一性を生じさせる方法で製膜される試料が傾斜材料化するようにした。

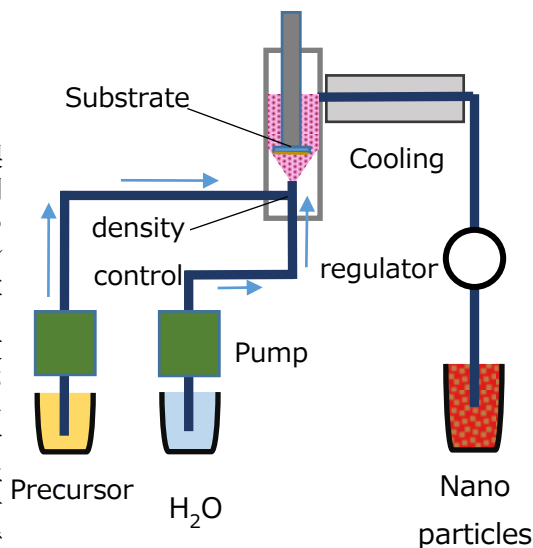


物性研究については、水熱合成と共に固相反応による試料焼成も行い、様々な条件で生成する物質の諸特性を一般的な手法で評価解析した。水熱合成に関しては、製膜装置への応用を企図して、出発原料の液体化に努める試行錯誤や、物質の生成・製膜条件の目途をつける目的での予備実験を行った。

4. 研究成果

(4-1) 製膜装置の開発

本研究ではまず、水熱合成技術を基にする製膜技術を上述の方針に基づいて開発した。右図がその概念図で右下図が実際の装置の写真である。写真右上部に見える圧力容器内に試料ホルダーが内蔵されており、10 mm 角の基板が設置できる。開発した装置は、基板を 300 度程度まで加熱することが可能で、シリンジポンプを使って連続的に原料溶液を基板に送液することができる。送液速度は～10 ml/min 程度で実験を進めたが、性能的には～100 ml/min まで設定可能である。早い送液速度は、将来的にナノレベルでの膜厚制御が要求される研究で力を発揮すると思われる。また、2 台のシリンジポンプで

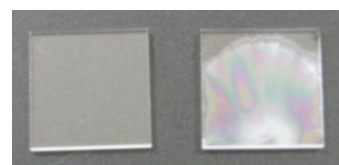


送液した原料溶液を製膜直前に混合することも本装置の特徴である。これにより、本研究のように片方を溶媒溶液にすれば製膜時の原料濃度を正確に調節できるほか、製膜後に流す流体の種類等を選択すれば洗浄やアニールなどの後処理を施すことも可能な設計になっている。加えて、概念図にも記載した通り、最終的に回収される排液も、基板付近で加熱された原料溶液なので、基板付近で合成されるナノ粒子溶液となっている。必要に応じて分析すれば、製膜条件の決定で重要な役割を果たすだろう。更に、装置説明の最後に、本研究では、背圧弁前にフィルターを設置している。基本的には背圧弁での粒子詰まりを回避するもので、製膜実験の本質的な議論に要する部品ではないが、実験ノウハウ的には、非常に重要である。本研究では製膜部並みに大きなフィルターを独自に設計・製作した。これにより、目詰まりによるトラブルが飛躍的に減少した。

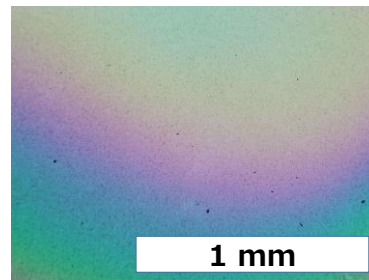


(4-2) 遷移金属酸化物の製膜

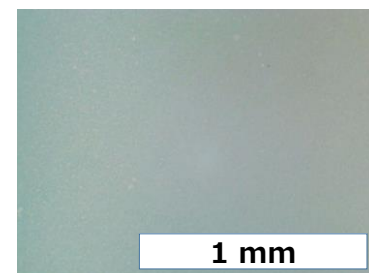
遷移金属酸化物の製膜では、原料がシリンジポンプで注入できる液体状態（スラリー状は望ましくない）である必要がある。また、運用上、水熱合成環境下で装置が発揮できる加熱温度（MAX. 300 °C 程度）で、できるだけ短時間に目的物質が生成することが望ましい。これらの点を考慮し、まずは経験的に合成が見込める酸化チタンについて、(4-1)に記載した装置で製膜を行った。右上図の比較写真はその結果である。写真左は製膜用の石英基板（10 mm角）で、写真右のように酸化物の製膜に成功している。この試料の場合、下中央部が最



も原料濃度が濃い領域となり、そこから放射状に品質の異なる酸化チタンが生成していることが判る。本研究で使用した酸化チタン製膜用の原料溶液は、濃度によって生成相が異なるため、この傾斜状態を検証することで、目的生成相の製膜にむけて実験条件の最適化が図れる。右図は、そのようにして見出したブロンズ型構造の $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相の生成領域である。傾斜材料化の影響で、膜厚由来と考えられる反射縞は見られるが、ラマン分光で検証した限りでは、全領域で $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相特有のスペクトルを確認できる。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相は、ナノサイズでのみ構造が安定化するナノ結晶相と考えられ、汎用的な真空製膜装置で同相の薄膜試料を作製するのは難しい。これに対して、化学合成を基体とする本製膜技術では、同相の薄膜試料を再現良く容易に得ることができる。つまり、本結果により、(a) 化学合成だからこそ得られる試料の製膜化に成功、(b) 化学的なコンビナトリアル的材料開発手法に資する傾斜材料を得ることに成功し、本研究計画が採用した装置開発指針が当該の目的に対して有効であることを実証、(c) 従来研究では成功事例が少ない $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相の製膜に成功、という少なくとも3点の成果を得ることができた。



製膜実験は、酸化チタンと同様に酸化コバルトでも試行実験を行っており、開発した装置が Co_3O_4 や CoO の製膜技術に活用できる手応えを掴んでいる。しかし、遷移金属酸化物に関する先端的な機能性材料研究では、二元系ではなく、従来の化学合成技術では手間と困難を要した三元系以上の化合物合成に活用できる方が有意義である。この課題に対しても、後で(4-3)に述べる予備的な水熱合成研究の生活を活用することで、(d) 透明酸化物 ZnAl_2O_4 の製膜に成功した。右図がその結果である。 ZnAl_2O_4 の水熱合成では原料溶液の濃度がさほど重要ではない上に、基板に MgAl_2O_4 の単結晶基板を使っているため、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 膜のような傾斜材料化はしていない。その分、比較的均質な ZnAl_2O_4 の膜を得ることができた。



ラマン分光やX線回折の結果によると、この試料は基板の方位に配向しており、(e) 本研究で開発した化学的製膜手法が、適切な基板を選択することで高配向製膜試料の合成にも活用できる可能性を物語っている。 ZnAl_2O_4 は、 3.8eV というワイドバンドギャップを有する絶縁体で、紫外光励起源や蛍光材料などの母物質になっている他、構造的にも様々な応用研究が行われているスピネル型遷移金属酸化物に関する研究議論の基点となる重要物質で、この物質の製膜に成功したことは、これらの研究の発展に資する有意義な成果である。

(4-3) 水熱合成、化学的手法による遷移金属酸化物の合成

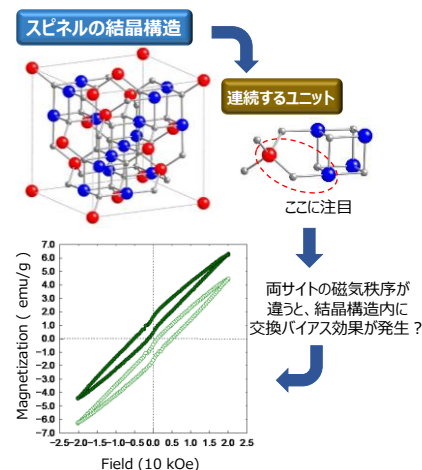
本研究では、(4-1)(4-2)に成果を記載した実験の予備実験として、種々の水熱合成や化学的手法でナノ粒子合成も行い、そこでもいくつかの成果を得た。例えば、従来の水熱合成で ZnAl_2O_4 を合成しようとする場合、化学的手法で非水溶性の前駆体を合成し、この前駆体に水熱処理を施すのが一般的であったが、この水熱合成では原料溶液をシリンジポンプで吸い上げる本研究には適さなかった。しかし、多くの遷移金属イオンの水溶液は低 pH 領域でのみスピネルアルミネート MAl_2O_4 ($M = 2$ 価の遷移金属イオン)の合成に繋がる2価状態を維持し、水熱合成がしやすい高 pH 領域では、遷移金属イオンがスピネルアルミネートの生成を阻害する3価になってしまうか、沈殿物を生じてシリンジポンプが使えない状況になってしまう。この問題に対して本研究では、遷移金属イオンを錯体化する手法を考案して対処した。これにより、(f) ZnAl_2O_4 を流体原料から合成できる汎用的手法を見出すことができた。この手法は、今後のスピネル型遷移金属酸化物に対する水熱合成で活躍する手法として期待することができる。また、(g) 水熱合成で作製した ZnAl_2O_4 ナノ粒子の特徴を検証する実験で、この試料には有望な触媒性能があることも見出した。

一方、酸化チタンの水熱合成研究でも、ルチル型やアナターゼ型、そしてブロンズ型の TiO_2 を作り分ける制御パラメータを明確化した。この結果は、応用研究上、非常に有意義で、流通式水熱反応装置を使った合成に活用すると、従来技術の水熱合成では作製・分離・抽出しづらいシングルナノレベルのナノ粒子合成を容易に行うことができた。この知見も、ナノサイズでのみ存在できる準安定相の創製という視点でも興味深い。更に、これらの経験を活かして $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相の化学合成を行ったところ、(h) 高酸素欠損相と思われる特有の物質を創製することに成功した。これは、新たな機能性材料研究を議論する上で非常に興味深い結果である。

(4-4) スピネル化合物の物性

製膜対象とするスピネルアルミネート MAl_2O_4 の基礎物性に関する研究では、 FeAl_2O_4 について作製条件に由来する局所的な構造の乱れとその磁気的な特性との関係を調べたところ(i) 固相反応法で作製した単一相の FeAl_2O_4 が、一般的には積層薄膜や層状材料に見られる交換バイアス効果を発現することを発見した。次ページに記載した図は、その研究の考察過程と実験結果を図示したものである。スピネル酸化物には、図の赤玉と青玉のように2つの陽イオンサイトが存在する。水熱合成でスピネル酸化物を合成した場合、この両サイトの陽イオンが激しい

サイト置換を起こす。この化学合成特有の激しい特徴を好材料と見なせるスピネル物性を検討し、赤玉のサイトに磁性イオンである Fe^{2+} を配置して、サイト置換が進むと何が起こるかを想像する思考実験を行ったところ、図のように両サイトの磁気秩序が異なる場合には、その磁気秩序が酸素を介して化学結合的に隣接する領域が増えることに気付いた。 FeAl_2O_4 の低温磁性は、まさしく反強磁性秩序を志向する赤玉サイトと（金森-Goodenough 則に基づけば）強磁性的な磁気秩序を志向する筈の青球サイトとの間に競合が生じ、マクロ磁性はスピングラス化すると考えられ、実際にスピングラス磁性を観測した。そこで次に、この異なる磁気秩序間には、酸素を介した化学結合の影響で相関関係が発生すると予想をつけ、一般的には積層薄膜や層状材料に見られる交換バイアス効果が発現するのではないかと狙いを定めて検証したところ、予想通り、図の左下のように冷却条件の違いによって磁気ヒステリシス相の中心部がシフトする現象を発見した。この結果は、基礎研究的視点で非常に興味深い。また、このヒステリシスのシフト量をパラメータとして、交換バイアス効果を強く発揮する物質とそうでない物質の違いを検証したところ、試料内に超常磁性領域が存在する可能性を見出した。これは、試料の作製条件の僅かな違いが、出発原料からスピネル酸化物が生成するプロセスに影響を及ぼし、結果的に生じてしまった微小な不純物相と解釈している。この結果も上手く活用すれば、スピネル酸化物中に、ナノサイズの強磁性粒子を分散させる技術に応用できるので、局所磁性を応用した磁性デバイスの創製に資する重要な知見と考えている。



(4-5) その他

本研究では、その他にも様々な予備実験を精力的に行い、いくつかのセレンディピティ的発見をしている。例えば、(j) 酸化チタンや酸化鉄系の化合物を本研究で用いる特殊な実験環境で作製すると、有機無機ハイブリット化合物と思われる新相が得られることが判った。また、(k) 鉄系化合物の探索過程では、光によって可逆的にラマンスペクトルが変化する物質を発見した。現時点では、そのメカニズムは解明できていないが、希少な光誘起構造相転移現象に資する何らかの共同現象の発見と考えており、新たな機能性材料の創製に資する有意義な研究シーズと考えている。セレンディピティの詳細については、本研究報告の趣旨から離れるので、詳述は控えるが、これらも本研究予算によって得られた研究成果の一部として、今後さらに発展させたいと考えている。

(4-6) まとめ

以上、本研究では化学的なコンビナトリアル的材料開発手法の構築を目指し、水熱合成技術を基として独自の製膜技術を開発した。また、これらの装置を活用した実験やその予備実験を通し、(a)～(k)に記した種々の研究成果を得ることができた。これらは、挑戦的萌芽研究のチャレンジングな研究活動の成果として、今後の発展性を想起できる非常に有意義な成果であった。各成果は、再現性や考察の妥当性を証明する検証実験等の結果を取りまとめて、まとまったものから順次、投稿・発表していく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4件)

1. S. Ishii, **T. Nakane**, S. Uchida, M. Yoshida and T. Naka, *J. Asian Ceram. Soc.* **6** (2018) 7-12, "Influence of pH tuning at the precursor-preparation process on the structural characteristics and catalytic performance of hydrothermally synthesized ZnAl_2O_4 nanoparticles". 査読有
2. **T. Nakane**, S. Ishii and T. Naka, *Ceram. Jpn.* **51** (2016) 241-244, "Hydrothermal Synthesis of Spinel-type Aluminate Nanocrystals". 査読有
3. S. Ishii, **T. Nakane**, T. Furusawa and T. Naka, *Cryst. Res. Tech.* **51** (2016) 324-332, "Synthesis of single-phase ZnAl_2O_4 nanoparticles via a wet chemical approach and evaluation of crystal structure characteristics". 査読有
4. Y. Ishida, T. Saitoh, T. Mochiku, **T. Nakane**, K. Hirata and S. Shin, *Sci. Reports.* **6** (2016) 18747, "Quasi-particles ultrafastly releasing kink bosons to form Fermi arcs in a cuprate superconductor". 査読有

[学会発表] (計 17件)

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 中根茂行, 名嘉節, 久富木志郎, 佐藤 和好, 寺田典樹, 打越哲郎, A. de Visser, 阿部浩也, The 57h European High Pressure Research Group meeting on High Pressure Science and Technology, 2019, Low Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterial Synthesized in Solvothermal Condition
2. 名嘉節, 間宮広明, 中根茂行, 中山美奈子, 田中雅彦, 勝矢良雄, 石井聡, 打越哲郎, 日本物理学会, 2019, A サイト-スピネル磁性体 CoM_2O_4 ($M = \text{Al}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Rh}$) の磁気緩和現象と磁気相図
3. 中根茂行, 応用物理学会, 2018, 高周波マイクロ波によるブロンズ型 TiO_2 ナノ粒子の低温合成
4. 中根茂行, 石井聡, 砂川晃佑, 楠田浩樹, 久富木志郎, 打越哲郎, 名嘉節, 日本セラミックス協会, 2018, 交換バイアス効果を示すスピングラス相 FeAl_2O_4 の構造的特徴
5. 楠田浩樹, 中根茂行, 名嘉節, 石井聡, 応用物理学会, 2018, スピネル型酸化物 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の電子スピン共鳴(ESR)
6. 中根茂行, 石井聡, 名嘉節, 応用物理学会, 2017, FeAl_2O_4 のスピングラス相に見られる交換バイアス効果
7. 中根茂行, 石井聡, 田中優華, 名嘉節, 日本セラミックス協会, 2017, スピネル型遷移金属アルミネート FeAl_2O_4 の作製と物性
8. 中根茂行, 迫中あやめ, 関寺健人, 安川雪子, 松原正樹, 打越哲郎, 名嘉節, 応用物理学会, 2017, 流通式水熱反応法による TiO_2 系新奇ナノ粒子相の合成
9. 名嘉節, 磯部雅明, 中根茂行, 石井聡, 田口実, 中山美奈子, 打越哲郎, 第58回高圧討論会, 2017, A サイト-スピネル磁性体 CoM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Rh}$) のサイト置換および圧力効果
10. 石井聡, 中根茂行, 楠田浩樹, 名嘉節, 応用物理学会, 2017, スピネル型鉄酸化物の電子スピン共鳴(ESR)
11. 石井聡, 中根茂行, 田中優華, 名嘉節, 応用物理学会, 2017, スピネル型遷移金属酸化物 FeAl_2O_4 の作製と物性評価
12. 関寺健人, 迫中あやめ, 松原正樹, 名嘉節, 打越哲郎, 安川雪子, 中根茂行, 日本セラミックス協会, 2017, 流通式水熱合成装置による TiO_2 粒子の作製
13. 中根茂行, 名嘉節, 松下能孝, 中山美奈子, 石井聡, 田口実, 松下明行, 応用物理学会, 2016, Co^{2+} 添加スピネル ($M\text{Al}_2\text{O}_4$: $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}$) の蛍光現象に関する考察
14. 中根茂行, 鳩山サイエンスフォーラム, 2016, 新機能の創出を目指した遷移金属酸化物の結晶構造制御
15. 関寺健人, 細野真平, 打越哲郎, 名嘉節, 安川雪子, 中根茂行, 先進セラミックス研究会若手セミナー, 2016, 水熱合成法による酸化チタンの結晶構造制御
16. 名嘉節, 磯部雅明, 寺田典樹, 石井聡, 中根茂行, 中山美奈子, 佐藤康一, 松下能孝, 松下明行, 日本物理学会, 2016, 磁気フラストレート系 CoAl_2O_4 の体積効果
17. 石井聡, 中根茂行, 内田渉, 田中優華, 名嘉節, 応用物理学会, 2016, 水熱合成 ZnAl_2O_4 における前駆体の pH と触媒効果

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：名嘉節

ローマ字氏名：TAKASHI NAKA

研究協力者氏名：石井聡

ローマ字氏名：SATOSHI Ishii