

ミュオンを用いた材料解析

杉山 純*

1. はじめに

分析・解析は材料開発に不可欠な段階の一つである。数多くの分析・解析法の中でも、正ミュオン・スピン回転・緩和(μ^+ SR)法は、局所的な内部磁場情報を与えるのと時間窓がNMRと中性子の中間領域にあるために、他の手法とは異なる情報を与える。また核磁場の作る数 Oe ($=10^3/4\pi$ A/m) 程度の磁場から、電子磁場の作る数 10 kOe の磁場まで検出する。さらに J-PARC に建設予定の超低速ミュオン・ビームが使えるようになると、このような情報を 200 nm 深さまで 5 nm 分解能で、深さ方向分布の形で得ることが可能となる。ここでは、主に我々が高エネ研(筑波, 2006年度末に閉鎖)・J-PARC(東海村, 2009年供用開始)・理研-RAL/ISIS(英国)・TRIUMF(カナダ)・PSI(スイス)の表面ミュオン・チャンネルで得た各種材料の結果についてまとめる。

2. μ^+ SR について⁽¹⁾⁻⁽³⁾

ミュオンは電荷 ± 1 , 質量は陽子の $1/9$, スピン $1/2$ の素粒子である。通常の分析・解析には電荷 $+1$ の正ミュオンを用いることが多いので、以下は正ミュオンに話を限定する。正ミュオンは、プロトンの軽い同位体でかつ最小単位の磁石と見なせる。なかでも特定の運動エネルギーのミュオン(表面ミュオン)は、ミュオンの運動量と反平行にスピンの向きが揃っている(完全にスピン偏極している)。つまり磁石の向きの揃ったミュオンビームを得ることが出来る。核磁気共鳴(NMR)や電子スピン共鳴(ESR)では、核や電子のスピンを偏極させるために、外部磁場を印加する。このため試料は必然的に磁場中に曝される。しかし表面ミュオンを使う μ^+ SRでは、ミュオンスピンが完全偏極しているため、ゼロ磁場中でも測定できることが特長である。これは磁場を加えると性質が変わってしまう物質の測定や、常磁性体中の核磁場と電

子磁場を分離する際に、大変有用である。

スピン偏極した正ミュオン(μ^+)を試料中に打ち込むと、多くの場合 μ^+ は静電的に安定な位置、例えば酸化物では酸化物イオンから 0.1 nm 程度離れた位置に静止して、酸化物イオンと安定な μ^+ -O結合を形成する。一方ミュオン・スピンは μ^+ 位置でのミュオン・スピンに垂直な磁場により歳差回転する。回転周波数(f_μ)は磁場の大きさ(H)に比例する($f_\mu 2\pi = \gamma_\mu H$, $\gamma_\mu/2\pi = 13.553$ kHz/Oe, ここで γ_μ はミュオン・ジャイロ磁気定数)。 μ^+ は平均寿命 2.2 μ s 後に崩壊して陽電子(e^+)を放出するが、ミュオン・スピンの方向に選択的に多くの e^+ を放出する。従って入射ミュオン・スピンに垂直な位置にカウンタを配して数多く(通常は100万から1000万個)の e^+ を検出すると、その時間ヒストグラムから試料内の(μ^+ 位置での) H が求まる。

結晶格子中での μ^+ 位置は格子周期に整合している。従って強磁性体や反強磁性体の磁気秩序が結晶格子と整合していれば、全ての μ^+ は同じ大きさの磁場を「見る」ので、零磁場中でも歳差回転振動するスペクトルが得られる。

$$A_0 P_{ZF}(t) = A_M \cos(f_\mu 2\pi t) \quad (1)$$

ここで A_0 は初期非対称性(振幅), $P_{ZF}(t)$ は零磁場中でのスピン偏極の時間関数, A_M は $\cos(f_\mu 2\pi t)$ 信号の非対称性である。一方常磁性状態で、ランダムな方向を向いた核磁場のみを見る場合の零磁場スペクトルは、以下の様に書き表される⁽⁴⁾;

$$A_0 P_{ZF}(t) = A_{KT} G_{KT}^{\Delta}(\Delta, t) \quad (2)$$

$$= A_{KT} \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right) \right] \quad (3)$$

ここで G_{KT}^{Δ} は静的な久保-鳥谷部関数, Δ は核磁場分布幅, A_{KT} は G_{KT}^{Δ} で表される信号の非対称性である。核磁場を担う原子や μ^+ が動いている場合は、動的な久保-鳥谷部関数 $[G^{DKT}(\Delta, \nu, t)]$ が用いられる。ここで ν は磁場の揺動速度である。なお $G^{DKT}(\Delta, \nu, t)$ は解析的な式では表せないもので、通常は表の形で与えられている。つまり μ^+ SRは、磁

* 株式会社豊田中央研究所 主席研究員(〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41-1)

Muon-spin Spectroscopy for Materials Science; Jun Sugiyama(Frontier Research Division, Toyota Central R&D Labs., Inc. Nagakute, Aichi)

Keywords: muon-spin spectroscopy, nuclear magnetism, spin-1/2 system, Li diffusion, Jahn-Teller distortion, antiferromagnet, incommensurate spin-density-wave, ferromagnet

2010年7月22日受理

気秩序相のみならず常磁性相に対しても、核磁場緩和を通して内部磁場の情報を与えるのである。

現在 μ^+ SR 実験のできる施設は、J-PARC(東海村)・理研-RAL/ISIS(英国)・TRIUMF(カナダ)・PSI(スイス)の4ヶ所である。しかし前2者と後2者では、ミュオンを生成する陽子加速器が異なるので、ミュオン・ビームの時間構造に大きな違いがある。前2者はパルス・ミュオンを、後2者は直流ミュオンを発生する。パルス・ミュオンは計数速度が高く、遅い時間領域(20 μ s 位)まで測定できるが、パルス幅(の数倍程度)に相当する速い時間領域の情報が失われてしまう。一方直流ミュオンはパルス・ミュオンの数分の1の計数速度で、精々10 μ s 程度までしか測定しないが、数 ns 以降の時間領域の情報を得ることができる。おおまかに言えば、核磁場起源等の比較的小さな内部磁場が関与する現象を見るにはパルス・ミュオン施設が最適で、電子磁場関連の現象を調べるには直流ミュオン施設が適している。

μ^+ SR 測定用の試料の形状は、単結晶でも多結晶でも粉末でも構わない。一般に用いられる表面ミュオンの飛程は約 200 mg/cm² である。つまり密度が 4 g/cm³ の試料の場合は、0.5 mm の厚さがあれば全入射ミュオンが試料内に止まる。逆に表面ミュオンは 0.1 mm 厚の Al でも透過するので、大気中で不安定な試料を密閉容器中に入れて測定することも容易である。崩壊して出てくる e^+ は数 cm 厚の Cu でも透過するので、密閉容器の設計では入射側の窓のみに注意を払えば良い。試料面積は施設によるが、TRIUMF や PSI では 5-10 mm 径、ISIS や J-PARC では 25 mm 径程度である。

3. 核磁場を見る場合

(1) H と μ の結合

単位重量当たりの水素貯蔵能力に優れるホウ素系錯体材料 [$M(\text{BH}_4)_n$] は、水素脱離温度 (T_d) が高いので実用に供されていない⁽⁵⁾⁽⁶⁾。さらに脱離反応は数種の間体を経るが、その詳細についてはまだ解明されていない⁽⁷⁾⁽⁸⁾。そこで T_d の決定要因を知るために、各 $M(\text{BH}_4)_n$ の微視的磁性を μ^+ SR 法で調べた⁽⁹⁾。LiBH₄ のゼロ磁場スペクトルには、**図1**に示すように明瞭な振動が見られた。しかし LiBH₄ 中には磁性イオンが含まれていない。そこでこの振動の原因は、スピン 1/2 の水素とミュオンが水素分子のような 2 体結合体、あるいは 3 体結合体を形成するためと考えられる。実際にこの振動は、直線上の H- μ -H 結合体の信号で良く説明できる。つまり μ^+ が負イオン ($[\text{BH}_4]^-$) と結合した $[\text{BH}_4]^- - \mu^+ - [\text{BH}_4]^-$ が生成すると考えるのが妥当である。

さらに $M = \text{Na, Ca, K, Mg}$ の各試料の測定の結果、H- μ -H の生成率と T_d の間に、正の相関を見出した(**図2**)。これは以下のように説明される。 $M(\text{BH}_4)_n$ の水素脱離反応では、H⁺ が生成すると考えられる。反応を円滑に進めるためには、生成した H⁺ を速やかに反応系から取り除く必要がある。しかし H- μ -H の生成率の高い材料中では、生成した H⁺ も周辺の $[\text{BH}_4]^-$ に容易にトラップされると予想され

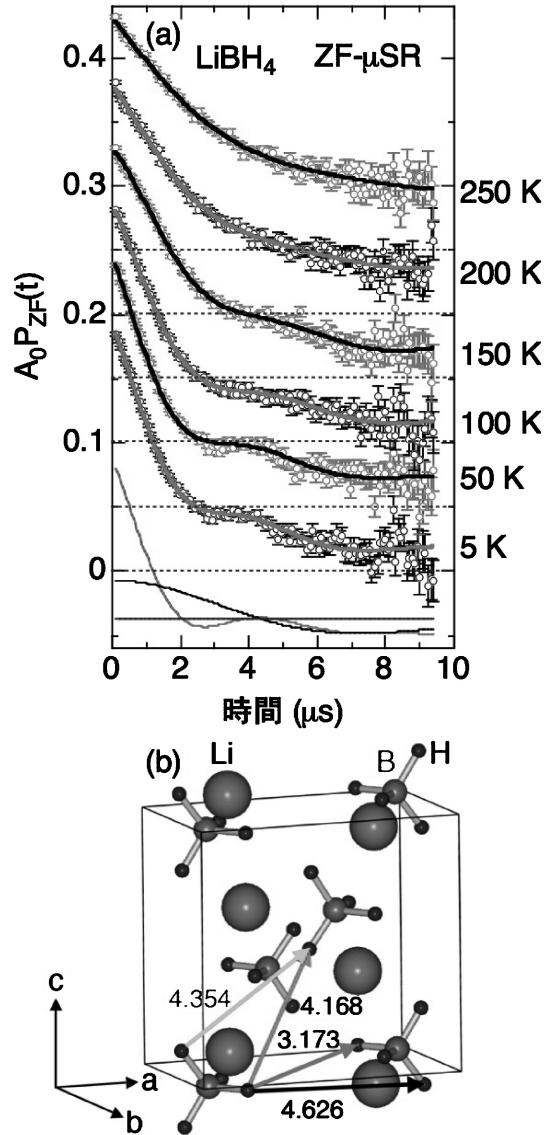


図1 (a) LiBH₄ の零磁場 μ^+ SR スペクトル(カナダ TRIUMF で測定)と (b) LiBH₄ の結晶構造。(a) の一番下の3本の細実線は、その上の5 K のスペクトルを H- μ -H 振動(上)、ランダム磁場部分(中)、試料ホルダー信号(下)でフィットした結果を示す。(b) の H-H 間の矢印の中間に、 μ が位置する。

る。これを解離させて反応を進めるためには、余剰の熱エネルギーが必要で、結果として T_d が上昇する。すなわち、 μ^+ SR で見出した H- μ -H の生成とその生成率は、 $M(\text{BH}_4)_n$ の脱離反応過程を推定し、さらに脱離温度を決めるミクロな指標となることが明らかとなった。

歴史的な背景を説明すると、まず NaF 等のフッ化物結晶中で F- μ -F や F- μ 振動が報告され、振動を記述する解析解が提出された⁽¹⁰⁾。その後無機結晶のみならず、テフロン⁽¹¹⁾ やナフィオン⁽¹²⁾等の多くのフッ素化合物中で、F- μ -F 振動が観測された⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。さらに、類似の振動が OH や H₂O を含む化合物でも見出された⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。加えて最近、NaAlH₄ で

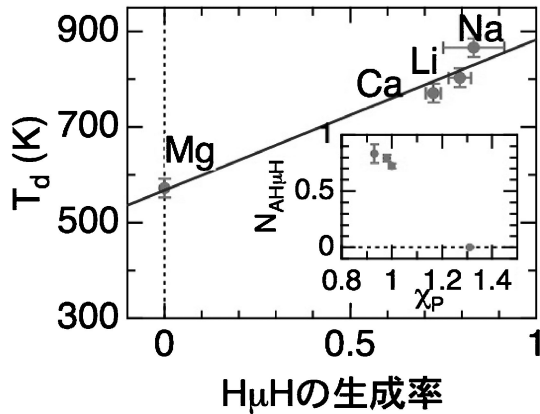


図2 各 $M(\text{BH}_4)_n$ の H- μ -H の生成率と水素脱離温度 (T_d) の関係. 挿入図は生成率と M イオンの電気陰性度 (χ_P) の関係.

$[\text{AlH}_4]^- \rightarrow \mu^+ + [\text{AlH}_4]^-$ の生成が報告されたことが⁽¹⁸⁾, 今回の研究の契機となった. つまりスピン1/2の核種 (H, F 等) と μ^+ とのスピン1/2結合体の生成は, かなり一般的な現象である.

(2) Li の運動

リチウム電池用の正極材料の研究例を調べると, Li の自己拡散係数 (D_{Li}) の信頼できる値が報告されていないことが分かる. D_{Li} を測定するのに良く使われるのは Li-NMR であるが, その場合は磁性元素が測定対象物質に含まれないことが重要である⁽¹⁹⁾. 何故なら測定対象核のスピン格子緩和時間 (T_1) が, 核の拡散運動よりもむしろ電子スピンによる緩和で決まるためである. しかし正極材料は, 充放電に伴う Li^+ 量の変化を電荷補償するために, 必ず遷移金属元素を含んでいる. このため代表的な正極材料である Li_xCoO_2 や Li_xNiO_2 の Li-NMR の T_1 は複雑な温度依存性を示し, 緩和過程を単純なモデルでは説明出来ないと報告されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. つまり T_1 から D_{Li} を見積もれない. そこで ^7Li -NMR の共鳴線幅の急峻な減少の勾配から D_{Li} を求める試みも報告されているが⁽²²⁾⁽²³⁾, その値は計算予測⁽²⁴⁾ より 4-5 桁低い.

一方 μ^+ SR も, Li 核の運動による内部磁場の変化を捉える. さらに NMR と異なり, 内部磁場の変化に対する電子磁場と核磁場の寄与を分離できる. これには弱い縦磁場 (入射ミュオン・スピンに平行な磁場) の下で, 核磁場緩和の影響が打ち消される (いわゆるデカップリング) 現象を利用する. $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ 試料の 100 K と 225 K で得られたスペクトルを, 図3に示す⁽²⁵⁾. 零磁場スペクトルに比べて, 縦磁場スペクトルの緩和が抑えられていることが分かる. また 225 K では 100 K より緩和が小さくなり, 何かが動的になることを示唆している.

Li-NMR の線幅の変化⁽²³⁾・帯磁率測定の変異⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾・静電ポテンシャル計算によるミュオン位置の推定⁽²⁵⁾の結果, μ^+ SR スペクトルの変化は, 主に Li の拡散に起因すること

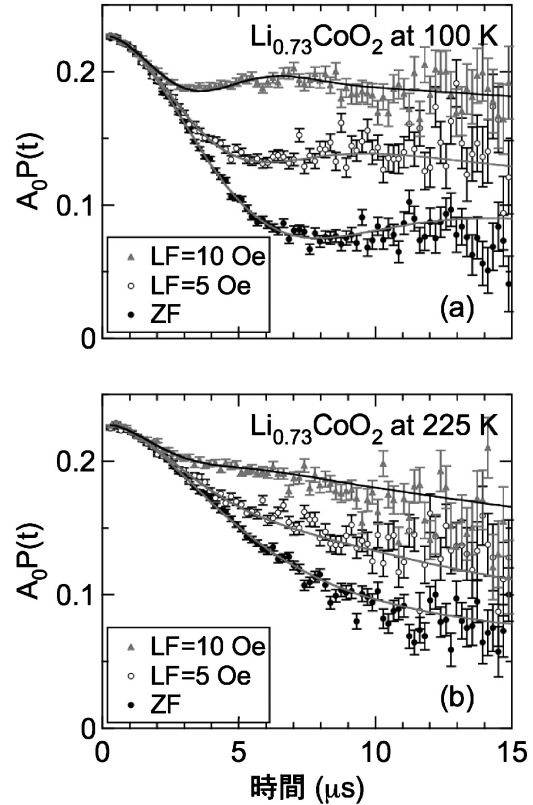


図3 $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ 試料の零磁場と縦磁場スペクトル (英国の理研-RAL で測定); (a) 100 K と (b) 225 K. 縦磁場の大きさは 5 Oe と 10 Oe だった. 実線は動的な久保-鳥谷部関数でフィットした結果を示す.

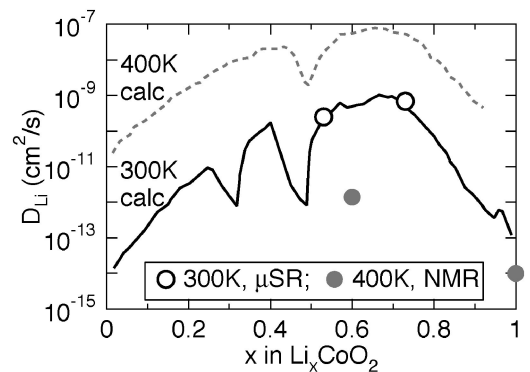


図4 Li_xCoO_2 の自己拡散係数 D_{Li} と x の関係. 白丸は μ^+ SR 測定から求めた D_{Li} , 黒丸は ^7Li -NMR の報告値⁽²²⁾⁽²³⁾, 実線と破線は, 格子振動が典型的な値 (10^{13} s^{-1}) と仮定して, 第1原理計算で求めた 300 K と 400 K の D_{Li} の予測値を示す⁽²⁴⁾. 予測値の $x=1/3$ と $1/2$ に見られる急峻な極小は, Li イオンの規則配列に起因する.

が明らかとなった. 動的な久保-鳥谷部関数を用いて解析すると, Li^+ のジャンプ頻度が求まる. これから見積もった D_{Li} は, 第1原理計算で予測される値と一致した (図4)⁽²⁵⁾. 比較のために表示した Li-NMR で見積もった D_{Li} と比べる

と、 μ^+ SR 測定の優位性は明らかである。

現状の Li イオン電池では液体を電解質に用いるので、数 μm 径の LiCoO_2 粒子が液体に浸された状況にある。従って電池内の Li^+ 拡散を律速するのは、 LiCoO_2 の固体内拡散ではなく、液体内の拡散であることが多い。このため電池研究者は、 D_{Li} の正確な値を必要としていなかった。しかし将来の全固体電池では、電極材料の D_{Li} は電池性能を律速する重要なパラメータとなる。すなわち μ^+ SR は将来の全固体電池の開発のための有力なツールとなると予想される。特に超低速ミュオン・ビームを使えば、全固体積層薄膜電池の D_{Li} の深さ方向分布測定から、電気化学反応を律速と言われる電極・電解質界面での変化を知ることができるだろう。

ここでの測定原理は、比較的大きな核磁気モーメントを有するイオンが運動することによって、内部磁場が僅かに変化することを、利用している。従って測定対象は Li に限らず、 Na^+ や K^+ でも可能である。また構造によっては、 H^+ や F^- 等も対象となろう。

(3) 局所歪み

スピネル構造の LiMn_2O_4 は、次世代の Li 電池正極材料として研究されている。正規組成の LiMn_2O_4 は約 280 K で、構造が高温立方晶から低温斜方晶へ転移する⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。これは Mn^{3+} に起因する協同的ヤーン・テラー効果によると考えられている。しかし Li を僅かに過剰にした $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ では、この構造相転移は抑制される。実際に、示差熱分析・帯磁率測定・XRD 等の巨視的測定によると、 $x > 0.05$ で構造相転移は消失する。磁気的には LiMn_2O_4 はネール温度 60 K の反強磁性体⁽³⁰⁾⁽³¹⁾、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1/3$) は凍結温度 30–20 K のスピングラスで⁽³²⁾⁽³³⁾、高温では何れもキュリー・ワイス型の常磁性体である。

一方 LiMn_2O_4 の高温 μ^+ SR 測定から⁽³³⁾、280 K 付近で Li と Mn の作る核磁場の大きさが、僅かに変化することが見出された(図 5)。 Li^+ 拡散による核磁場の変化は 400 K 付近で観測されるので、この異常は構造相転移に伴うと考えるのが妥当である。さらに面白いことに、280 K の異常は LiMn_2O_4 のみならず $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.15$) でも観測された。すなわち局所的な協同的ヤーン・テラー歪みは、 $x = 0.15$ 試料でも残存していることが明らかとなった⁽³³⁾。その後の詳細な測定によると、この異常は $x \sim 0.2$ で消失した⁽³⁴⁾。このように核磁場分布の微妙な変化を通して、巨視的測定では見つけられない「局所格子歪み」に関する情報を得られるのも、 μ^+ SR の特長である。

4. 電子磁場を見る場合

(1) 反強磁性秩序

金属的な伝導を示す NaV_2O_4 の結晶格子中では、 V_2O_4 の作るジグザグ 1 次元鎖が空孔チャンネルを形成し、チャンネル中央に Na が位置する(図 6(a))⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。構造だけから考えると、イオン伝導体として使えるかもしれない。 NaV_2O_4

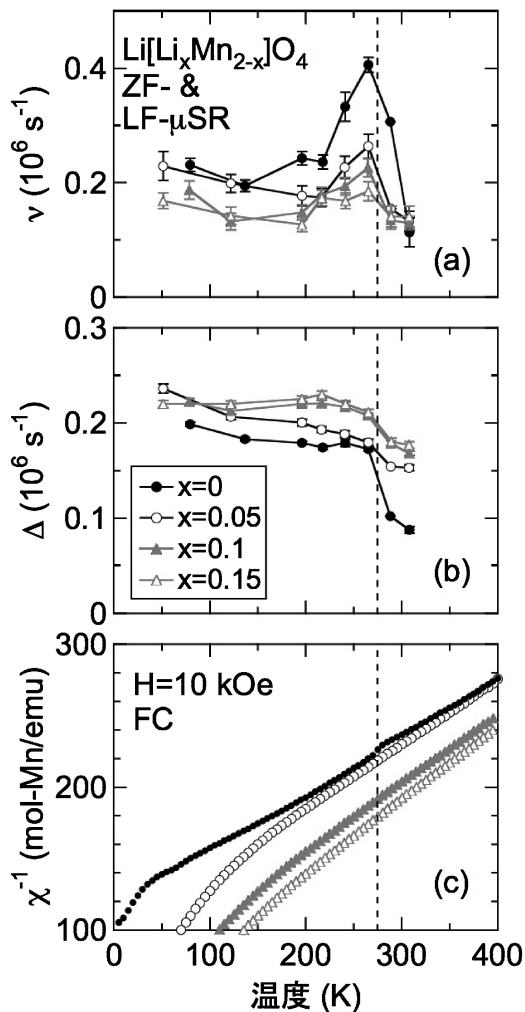


図 5 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$) の (a) 核磁場揺動速度 (ν)、(b) 核磁場分布幅 (Δ)、(c) 帯磁率の逆数 (χ^{-1}) の温度依存性 (英国の理研-RAL で測定)。図中 280 K の破線は、 $x=0$ 試料の χ^{-1} の異常から決めた構造相転移温度を示す。

は 140 K で反強磁性相に転移するが、0.4 K まで金属的な伝導を示す⁽³⁵⁾。一方、多くの遷移金属酸化物では d 電子が伝導と磁性を担うので、反強磁性秩序が形成されると絶縁体に転移する。すなわち、 NaV_2O_4 における反強磁性秩序と金属伝導の共存は不思議な現象で、その原因を調べるために μ^+ SR を測定した⁽³⁷⁾。

図 6(b) にゼロ磁場 μ^+ SR スペクトルのフーリエ変換の温度依存性を示す。転移温度以下で明瞭な歳差回転振動が観測された。さらに最低温のゼロ磁場スペクトルは、近似的には 4 つの異なる振動数の回転信号の和でフィットされた。これは μ^+ のサイトが 4 種類あることを示唆し、結晶学的にも 4 種の酸素サイトがあること矛盾しない。しかし式 (1) でフィットすると、正弦関数の位相が約 60 度も遅れることが分かった。ミュオン・スピンの偏極関数で位相が遅れることは原理的にあり得ないので、これは式 (1) が実状にそぐわないことを意味している。さらに解析した結果、格子周期と磁

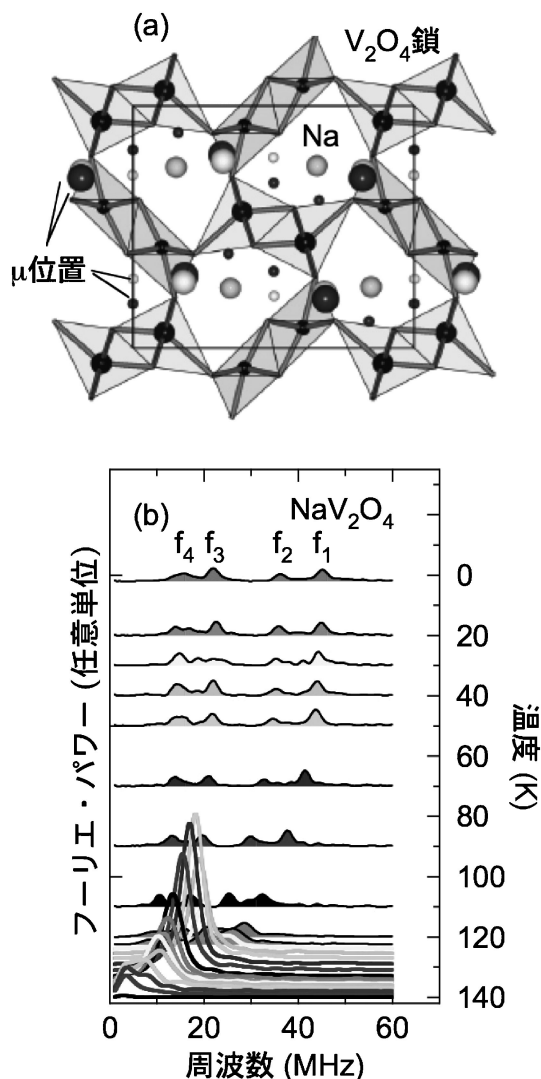


図6 NaV₂O₄の(a)結晶構造と(b)ゼロ磁場 μ^+ SRスペクトルのフーリエ変換の温度依存性(カナダのTRIUMFで測定)。

気秩序の周期が非整合であることが明らかとなった⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。非整合磁気秩序の形成は、その後の中性子散乱測定でも確認された⁽³⁹⁾。このように磁気秩序が格子整合か非整合かを判定するのにも、 μ^+ SR測定は簡便で優れた手法である。実際に層状構造のCo酸化物熱電体⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴²⁾やAg₂NiO₂⁽⁴³⁾でも、 μ^+ SRにより格子非整合な磁気秩序の形成が見出された。

(2) 強磁性秩序

電気自動車用モータの磁石材料としてNd₂Fe₁₄Bが注目されている。しかしキュリー温度が比較的低いので($T_c=592$ K)、モーター動作温度域での熱減磁を避けるために、保持力(H_c)を向上させなければならない。このために普通はNdをDyで部分置換する。しかし置換により H_c は上昇しても、最大エネルギー積が減少してしまう。このジレンマをいかに解決するかが、現在の課題である。

この物質系の発見後に⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾、欧州のグループにより μ^+

SR測定が行われた⁽⁴⁶⁾。その結果、Nd₂Fe₁₄Bの室温ゼロ磁場 μ^+ SRスペクトルには、約160 MHzの歳差振動が観測された。これは μ^+ 位置で約12 kOeの内部磁場が存在することを意味する。さらに希土類を変えると、希土類のモーメントとFeスピンの強磁性的に結合している場合と、反強磁性的に結合している場合で、内部磁場の大きさが大きく変化した。例えば反強磁性的に結合しているDy₂Fe₁₄Bでは、430 MHz(約32 kOe相当)の振動が観測された⁽⁴⁶⁾。一般に強磁性体の中性子散乱では、強い核散乱に弱い磁気散乱が重畳する。このため、反強磁性体の場合より解析が困難なことが多い。しかし μ^+ SR測定は、強磁性・反強磁性に関わらず、内部磁場の情報を与える。したがって置換系Nd₂Fe₁₄Bの μ^+ SR測定により、置換種や置換量による局所的な内部磁場変化を知ることができる。これは磁石材料の性能向上のために、有用な情報となると期待される。

5. おわりに

μ^+ SRはNMRや中性子散乱とともに、物性物理の一分野を築いている。ここでは説明しなかったが、スピングラスや超伝導体の研究でも、 μ^+ SRは多くの成果を挙げている。しかし実験施設が世界に4ヶ所しかないために、ユーザー数も限られ工業材料の解析例はあまりない。一方近年、放射光利用解析が各所で認知され、中性子散乱の産業利用も着実に進んでいる。この流れが拡大して、NMRや中性子散乱と相補的な情報を与える μ^+ SRが、より広く使われるようになることを祈願している。このためには、供用を開始したJ-PARCの設備や利用環境を、さらに整備することが重要であろう。

本研究は豊田中央研究所の野崎洋博士、向和彦博士、蒲沢和也博士、原田雅史博士、高エネルギー加速器研究機構の池戸豊博士、西山樟生名誉教授、三宅康博教授、理研-RALミュオン施設の渡邊功雄博士、British Columbia大学のJess H. Brewer教授、TRIUMFのPeter L. Russo博士、Gerald D. Morris博士、Saskatchewan大学のEduardo J. Ansaldo名誉教授、Alberta大学のKim H. Chow教授、PSIのMartin Månsson博士、Alex Amato博士、Babes-Bolyai大学のDaniel Andreica准教授と共同で行ったものです。測定を行うに当たり、高エネ研・J-PARC・TRIUMF・PSI・ISISのスタッフの協力を得ました。測定用試料は豊田中央研究所の砥綿真一博士、則竹達夫博士、大阪市立大学の小槻勉教授、有吉欽吾講師、ICMCB-CNRSのClaude Delmas所長、物質材料研究機構の桜井裕也博士から提供いただきました。また本研究の一部は、高エネルギー加速器研究機構の「海外施設でのミュオン共同利用実験」と、科学研究費補助金、基盤研究(B)19340107の助成を受けて実施されました。結晶構造図の作成にはVESTAを用いました。

文 献

- (1) G. M. Kalvius, D. R. Noakes and O. Hartmann: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneidner *et al.*, **32**, Ch. 206, Elsevier Science B. V. Amsterdam, (2001), and references cited therein.
- (2) 西田信彦：物性測定の新進 I-NMR, μ SR, STM, 小林俊一編, 丸善, (1997), 91-203.
- (3) μ SR—ミュオンスピントルネーション・共鳴—：固体物理特集号, 26(1991) No. 11.
- (4) R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo: Phys. Rev. B, **20**(1979), 850-859.
- (5) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Chem. Rev., **107**(2007), 4111-4132.
- (6) A. Züttel, A. Borgschulte and S. Orimo: Scrip. Mater., **56**(2007), 823-828.
- (7) S. Orimo, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, S. Towata and A. Züttel: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 021920-1-3.
- (8) S. J. Hwang, R. C. Bowman, Jr. J. W. Reiter, J. Rijssenbeek, G. L. Solovovich, J.-C. Zhao, H. Kabbour and C. C. Ahn: J. Phys. Chem. Lett. C, **112**(2008), 3164-3169.
- (9) J. Sugiyama, Y. Ikedo, T. Noritake, O. Ofer, T. Goko, M. Månsson, K. Miwa, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow and S. Towata: Phys. Rev. B, **81**(2010), 092103-1-4.
- (10) J. H. Brewer, S. R. Kreitzman, D. R. Noakes, E. J. Ansaldo, D. R. Harshman and R. Keitel: Phys. Rev. B, **33**(1986), 7813(R)-7816(R).
- (11) K. Nishiyama, S. W. Nishiyama and W. Higemoto: Physica B, **326**(2003), 41-45.
- (12) J. Sugiyama: RIKEN-RAL Muon Facility Report 2004-2006, **6**(2006), 62.
- (13) T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, W. Hayes, S. R. Giblin, S. E. McLain, F. L. Pratt, Z. Salman, E. A. Jacobs, J. F. C. Turner and T. Barnes: Phys. Rev. B, **75**(2007), 220408(R)-1-4.
- (14) W. A. MacFarlane, D. Schick-Martin, M. Egilmez, I. Fan, Q. Song, K. H. Chow, S. Cordier, C. Perrin and S. D. Goren: Physica B, **404**(2009), 622-626.
- (15) P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato and C. Baines: Phys. Rev. Lett., **98**(2007), 077204-1-4.
- (16) M. Månsson, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, P. L. Russo, D. Andreica, M. Shizuya, M. Isobe and E. Muromachi: Solid State Commun., **150**(2010), 307-310.
- (17) H. Ohta, M. Månsson, Y. Ikedo, J. Sugiyama, C. Michioka, K. Yoshimura, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, S. L. Stubbs, K. H. Chow and J. S. Lord: Physica C, (2009), in press, doi:10.1016/j.physc.2009.11.032.
- (18) R. Kadono, K. Shimomura, K. H. Satoh, S. Takeshita, A. Koda, K. Nishiyama, E. Akiba, R. M. Ayabe, M. Kuba and C. M. Jensen: Phys. Rev. Lett., **100**(2008), 026401-1-4.
- (19) 深井 有：拡散現象の物理, 朝倉書店, (1988), 62-80.
- (20) I. Tomeno and M. Oguchi: J. Phys. Soc. Jpn., **67**(1998), 318-322.
- (21) K. Nakamura, M. Yamamoto, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi and T. Kanashiro: Solid State Ionics, **121**(1999), 301-306.
- (22) K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi and T. Kanashiro: Solid State Ionics, **135**(2000), 143-147.
- (23) K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, T. Moriga, I. Nakabayashi and T. Kanashiro: Solid State Ionics, **177**(2006), 821-826.
- (24) A. Van der Ven and G. Ceder: Electrochem. Solid-State Lett., **3**(2000), 301-304.
- (25) J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, M. Månsson and I. Watanabe: Phys. Rev. Lett., **103**(2009), 147601-1-4.
- (26) J. Sugiyama, H. Nozaki, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris and C. Delmas: Phys. Rev. B, **72**(2005), 144424-1-9.
- (27) K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, P. L. Russo, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, K. Ariyoshi and T. Ohzuku: Phys. Rev. Lett., **99**(2007), 087601-1-4.
- (28) A. Yamada and M. Tanaka: Mater. Res. Bull., **30**(1995), 715-721.
- (29) J. Sugiyama, T. Tamura and H. Yamauchi: J. Phys. Condens. Matter, **7**(1995), 9755-9764.
- (30) J. Sugiyama, T. Hioki, S. Noda and M. Kontani: J. Phys. Soc. Jpn., **66**(1997), 1187-1194.
- (31) Y. Oohara, J. Sugiyama and M. Kontani: J. Phys. Soc. Jpn., **68**(1999), 242-246.
- (32) P. Endres, B. Fuchs, S. Kemmler-Sack, K. Brandt, G. Faust-Becker and H.-W. Praas: Solid State Ionics, **89**(1996), 221-231.
- (33) J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, P. L. Russo, T. Suzuki, I. Watanabe, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, K. Ariyoshi and T. Ohzuku: Phys. Rev. B, **75**(2007), 174424-1-6.
- (34) K. Mukai: unpublished work in ISIS.
- (35) K. Yamaura, M. Arai, A. Sato, A. B. Karki, D. P. Young, R. Movshovich, S. Okamoto, D. Mandrus and E. Takayama-Muromachi: Phys. Rev. Lett., **99**(2007), 196601-1-4.
- (36) H. Sakurai: Phys. Rev. B, **78**(2008), 094410-1-10.
- (37) J. Sugiyama, Y. Ikedo, P. L. Russo, T. Goko, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow and H. Sakurai: Phys. Rev. B, **78**(2008), 224406-1-5.
- (38) O. Oren, Y. Ikedo, T. Goko, M. Månsson, J. Sugiyama, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow and H. Sakurai: Phys. Rev. B, **82**(2010), 094410-1-6.
- (39) H. Nozaki, J. Sugiyama, M. Månsson, M. Harada, V. Pomjakushin, V. Sikolenko, A. Cervellino, B. Roessli and H. Sakurai: Phys. Rev. B, **81**(2010), 100410(R)-1-4.
- (40) J. Sugiyama, H. Itahara, T. Tani, J. H. Brewer and E. J. Ansaldo: Phys. Rev. B, **66**(2002), 134413-1-9.
- (41) J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, C. Xia, K. Dohmae and T. Tani: Phys. Rev. B, **68**(2003), 134423-1-8.
- (42) J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, K. Dohmae, C. Xia, Y. Seno, B. Hitti and T. Tani: J. Phys.: Condens. Matter, **15**(2003), 8619-8630.
- (43) J. Sugiyama, Y. Ikedo, K. Mukai, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, H. Yoshida and Z. Hiroi: Phys. Rev. B, **73**(2006), 224437-1-6.
- (44) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2083-2087.
- (45) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987), 785-800.
- (46) Ch. Niedermayer, A. Golnik, E. Recknagel, A. Weidinger, A. J. Yaouanc, Ph. L'Heritier, D. Fruchart, J. I. Budnick and K. H. J. Buschow: Hyperfine Interactions, **64**(1990), 405-413.



杉山 純

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1981年3月 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了
1981年4月 豊田中央研究所入社, 現在に至る。
1989年-1993年 この間財団法人超電導工学研究所出向
1992年11月 工学博士(名古屋大学)
専門分野: 固体物性
◎ミュオンや中性子等の量子ビームを用いた物性解析に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★