アモルファス酸化物の構造変化および 結晶化に伴うナノポーラス化

仲村龍介背, 石丸 学習, 平田秋彦** 佐藤和久1***
多根正和2, 君塚 肇**** 今野豊彦2*** 中嶋英雄3,

1. はじめに

アモルファスは液体を凍結したランダム状態であり、通 常,結晶よりも密度が低い.金属では、アモルファスと結晶 の密度差は1~2%程度であることが知られている(1). それ に対して,酸化物の場合,表1に示すように,アモルファス と結晶間の密度差が大きいものが存在する⁽²⁾⁻⁽⁷⁾.例えば, Al_2O_3 では、アモルファスと γ - Al_2O_3 相(アモルファスの結 晶化によって出現する相)の密度差は20%⁽²⁾⁽³⁾, WO₃では約 30%である(4)(5)(アモルファスの密度は作製プロセスに依存 し多少の変動はあるようであるが、結晶との密度差が大きい ことは多くの文献で示されている). これは、表に示すよう なアモルファス酸化物が潜在的に過剰な空隙(自由体積)を含 有することを示唆している. 低密度のアモルファス酸化物が 構造緩和あるいは結晶化し高密度化する過程において、「マ クロな密度差」が「局所的なボイド」に形を変えれば、ポー ラス構造が得られる可能性がある.著者らは、最近の研究に より,アモルファスAl₂O₃⁽⁸⁾⁽⁹⁾,WO₃⁽⁸⁾およびTa₂O₅⁽¹⁰⁾薄膜 を結晶化させると高密度のナノボイドが形成される現象を見 い出し、新しいナノポーラス酸化物構造体が得られることを 示した. 電気化学プロセスによって, Al⁽¹¹⁾, W⁽¹²⁾および Ta⁽¹³⁾表面にナノポーラス酸化物層が形成されることはよく

表1 酸化物におけるアモルファスと結晶の密度.

	アモルファス $(10^3 kg/m^3)$	結 晶 (10 ³ kg/m ³)	密度差 (%)
$\begin{array}{c}Al_{2}O_{3}{}^{(2)(3)}\\WO_{3}{}^{(4)(5)}\\Ta_{2}O_{5}{}^{(6)(7)}\end{array}$	$2.8 \sim 3.2$ $5.0 \sim 5.6$ $7.31 \sim 7.68$	$3.69 \\ 7.16 \\ 8.36$	$18 \sim 22$ $22 \sim 30$ $8 \sim 13$

知られているが⁽¹⁴⁾, 化学的なプロセスとは異なり, 著者ら がここで取り扱う現象はアモルファス酸化物が固有に有する 特性に依拠している.

本稿では、原子レベルの空隙である自由体積の自己組織化 が引き起こすナノポーラス化現象に関するこれまでの研究結 果を概説する.3つのアモルファス酸化物の結晶化に伴うナ ノボイドの形成挙動の特徴,Ta₂O₅に見られる配向性ナノボ イドの成長,および,第3元素の導入が引き起こすアモル ファス構造の変化とボイド形成の促進効果,の3つの内容 について記す.

2. 実験方法

アモルファス酸化物薄膜は、電子ビーム蒸着および抵抗加 熱蒸着装置(Al_2O_3)と高周波スパッタリング装置(WO_3 , Ta_2O_5)を用いて作製された.蒸着源およびスパッタリング

- * 大阪大学産業科学研究所;1)助教 2)准教授 3)教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1)
- ** 東北大学原子分子材料科学高等研究機構;助教
- *** 東北大学金属材料研究所;1)助教 2)教授
- **** 大阪大学大学院基礎工学研究科;准教授

Formation of Nanoporous Structures Through Structural Change and Crystallization of Amorphous Oxides; Ryusuke Nakamura*, Manabu Ishimaru*, Akihiko Hirata**, Kazuhisa Sato***, Masakazu Tane*, Hajime Kimizuka****, Toyohiko J. Konno*** and Hideo Nakajima*(*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki. **WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ***Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ***Graduate School of Engineering Science, Toyonaka)

Keywords: amorphous oxides, crystallization, nanoporous, TEM, radial distribution function, HAADF-STEM, molecular dynamics simulation

²⁰¹²年1月6日受理

のターゲットには純度99.9%以上の酸化物を用いた. NaCl 結晶をへき開して現れる清浄な面に成膜し, 蒸留水中で NaCl 基板から分離した薄膜を透過型電子顕微鏡(TEM)観察 用の Pt メッシュですくい, TEM 試料とした. 膜厚は, 15 ~30 nm 程度である. アモルファス酸化物薄膜を 573~1123 K の範囲で1 hr, 大気中で加熱し, 結晶化に向けた構造変 化とボイド形成挙動を Hitachi H-800, JEOL 3000F および FEI Titan80-300 の 3 つの TEM を用いて観察した.

3. アモルファス酸化物の構造変化および結晶化に伴 うボイド形成

(1) Al₂O₃ および WO₃ におけるボイド形成⁽⁸⁾

図1に、電子ビーム蒸着により作製したアモルファス

 Al_2O_3 の(a)蒸着後(加熱前)および大気中(b)973 K,(c) 1073 K,(d)1123 K で1hr加熱した後の明視野像と対応す る電子回折図形(a')-(d')を示す.蒸着後(a)には見られない コントラストの変化が973 K での加熱後に出現しており, 平均径約2nmのボイドの形成が認められる.電子回折図形 はハローパターンを呈しており,973 K,1hrの加熱後には アモルファス構造が維持されていると判断される.したがっ て,結晶化前のアモルファス構造を保った状態でボイド形成 が起こると言える.1073 K でのアニール後(c)には,アモル ファス相中に結晶相が出現している.図1(c)のアモルファ ス領域 A と結晶領域 B の拡大像からも明らかなように,結 晶中のボイドはアモルファス中のボイドよりも大きい.結晶 相中の平均ボイド径は2.6 nmであった.1123 K で加熱する と薄膜全体が y-Al₂O₃に結晶化し,ボイド平均径は3.0 nm



図1 アモルファス Al₂O₃ を大気中で加熱した際のボイド形成挙動を示す TEM 像⁽⁸⁾. (a) 加熱前, (b) 973 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K で 1 hr 加熱後. (A) および (B) は (c) 中の対応する領域の拡大図. (a') ~ (d') は (a) - (d) に 対応する電子回折図形.

220

100



図2 アモルファス WO₃の加熱に伴うボイド形成挙動⁽⁸⁾. (a)加熱前および(b) 573 K, (c) 623 K, (d) 673 K で 1 hr 加熱後. (A)および(B)は(c)中の対応する領域の拡大図. (a')~(d')は(a)-(d)に対応する電子回折図形.

であった.

同様に、アモルファス WO₃ におけるボイド形成挙動を図 2 に示す.結晶化する前の 573 K での加熱後に、2 nm 程度 のボイドが生成し(b),623 K 以上の加熱による単斜晶型 WO₃ への結晶化に伴ってボイドが成長した(c,d).結晶化 後の最大ボイド径は 13 nm にもなり、Al₂O₃ に比べてボイド 成長が顕著である.

Al₂O₃ および WO₃ のボイド形成挙動には,(1)成膜したア モルファスを加熱することによりボイド形成が起こる,(2)結 晶化によってボイド成長が起こる、という共通する特徴が見 られる.加熱後のアモルファスAl₂O₃およびWO₃にはナノ メーター(ボイドサイズ)レベルの密度揺らぎが存在し、アニ ールによる構造変化によって低密度な領域がボイドとなって 出現したものと考えられる⁽⁸⁾. 低密度領域には,過剰な原子 レベルの空隙、すなわち、自由体積が多量に含有されると予 想される. Tane らは, 弾性率測定および分子動力学シミュ レーションに基づきアモルファス Al₂O₃の構造変化の詳細を 明らかにした⁽¹⁵⁾. アモルファス Al₂O₃ は主に, O が Al に 4, 5,6 配位した AlO₄, AlO₅, AlO₆ 多面体を基本単位として構 成されるが⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾,アモルファスの密度増加とAlO₆の割 合の増加に相関関係があることが示された. 密度揺らぎの本 質は、AlO₆の割合の違いであり、これが高密度化過程にお ける不均質な体積収縮をもたらし、ナノボイド形成の主要因 と考えられる(15).

(2) **Ta₂O₅**における配向性ナノボイドの形成⁽¹⁰⁾

アモルファス Al_2O_3 や WO_3 で見られたようなボイド生成 および成長は、アモルファス Ta_2O_5 においても観察され る.しかしながら、 Ta_2O_5 の場合には、結晶中に生成するボ イドは特定方向に配向する自己組織化挙動を示す.この特異 なボイド形成挙動の観察結果を以下に示す.

図3は、アモルファスTa2O5 薄膜の加熱前から973Kま での加熱による構造変化を示した TEM 像および電子回折図 形である. Al₂O₃やWO₃の場合と同様に、アモルファス構 造を維持したままボイドの生成が起こる.しかしながら,加 熱後のアモルファス Ta₂O₅ に生成するボイド平均径は,773 Kで2.3 nm, 973 Kで3.5 nm と加熱温度の上昇に伴って増 加しており、結晶化前の段階でボイドの成長が起こってい る. これは, Al₂O₃ や WO₃ では見られない傾向である. ア モルファス構造中で起こるボイド成長は、アモルファス Ta₂O₅中に潜在的に含まれる自由体積の量が著しく大きいこ とに起因するものであろう.図3(e)に示す973Kでの加熱 後の TEM 像には、アモルファス母相中に結晶化領域が見ら れる.結晶の中心付近(写真の左上側)のボイドは球状である が、アモルファスとの界面に近い領域では、成長面に対して 垂直方向にボイドが伸長する傾向が見られており、特定面の 成長とボイドの配向化に関係があることが示唆される.

さらに高温の1023 K で加熱すると薄膜全体が結晶化し, ボイドの配向化が明瞭に観察された.ボイドが特定方向に配 向した2つの領域の明視野像,電子回折図形および電子回



図3 アモルファス Ta₂O₅ の加熱によるボイド形成挙 動を示す明視野像および電子回折図形⁽¹⁰⁾. (a)加 熱前および(b) 773 K, (c) 873 K, (d) 923 K, (e) 973 K で 1 hr 加熱後.

折シミュレーション像を図4に示す.電子回折図形の解析結 果より,結晶相は斜方晶型で低温相(L-Ta₂O₅)⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾と呼ば れる相と一致した.L-Ta₂O₅は、単位セルのa,b,c軸がそ れぞれ0.389,4.029,0.620 nm⁽¹⁷⁾であり,b軸がaおよび c 軸に比べて著しく長く、強く異方的な結晶構造をとる.図4 (a)および(b)の領域は、入射電子の方向がa軸に垂直とな っている.2つの異なる領域の写真から、ボイドは[100]方 向に配向し、長軸のb軸に対しては垂直という特徴が見い 出せる.図5に示す3次元像からも、ボイドが特定の方向 に配向する様子が捉えられた.ボイドの配向化と斜方晶型 Ta₂O₅の異方的結晶構造には相関があると推測される.

ボイドの配向および伸長は,結晶の成長に連動していると 考えられる.図3(e)に示すように,結晶の中心付近(写真の 左上側)のボイドが球状に近い形状であるのは,結晶成長の 初期段階では多様な方位への成長が起こるためである.結晶 成長の進行に伴って,成長速度の速い面が消滅し,成長の遅 い面(この場合は(100))が残ってファセットを形成すると, 図3(e)の界面付近に見られるようなボイドの配向および伸 長化が付随して起こると考えられる.おそらく,b軸方向の 周期性が長いために,(100)面内でのb軸方向への原子の積



 図4 アモルファスTa₂O₅を1023K,1hr加熱し結晶 化した異なる2つの領域(a)(b)の明視野像,電 子回折図形および電子回折シミュレーション 像⁽¹⁰⁾.

層には時間を要すると考えられる.b軸方向の長周期構造 は、(100)面の成長速度が遅いことに関連していると思われ る.(100)面の成長が遅いことにより、結晶中の既存のボイ ドが、界面でアモルファス側の自由体積を吸収し一方向的な 成長が起こるのであろう.

W を含むアモルファス Al₂O₃ におけるボイド形成の促進⁽⁹⁾

前節では、3種類のアモルファス酸化物の結晶化に向けた



図5 HAADF-STEM により観察された斜方晶 Ta₂O₅ (1023 K, 1 hr)中の配向性ボイドの3次元構築 像⁽¹⁰⁾.

構造変化に伴って生じるボイド形成挙動について解説した. この節では,アモルファス Al₂O₃ 中に導入された第3元素 がボイド形成挙動に与える影響を見ていきたい.

コイル状のWヒーターを抵抗加熱源としてAl₂O₃を真空 蒸着すると、10 at%程度のWを含有するアモルファス Al₂O₃膜(以下,Al₂O₃-W)が得られる⁽⁹⁾.このアモルファス Al₂O₃-Wを加熱すると、電子ビーム蒸着により作製したW を含まないAl₂O₃(以下,EB-Al₂O₃)同様にナノボイドが形 成されるが、以下に示すように、Wを含まないEB-Al₂O₃ に比べてボイド径が増大する"ボイド形成の促進効果"が観 察された.著者らは、第3元素としてのWがボイド形成の 促進効果に寄与していると推測し、このボイド促進効果の解 明に向けて、Wの有無によるアモルファス構造の動径分布 関数の比較、および、走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察 によるWの存在状態の観察からアプローチした.その研究 結果を紹介する.

(1) ボイド形成挙動の観察

図6にAl₂O₃-W 薄膜の(a)加熱前,(b) 973K および(c) 1073K でそれぞれ1hr 加熱した後の明視野像と電子回折図 形を示す.図1に示したEB-Al₂O₃の場合と同様に,973K で結晶化前のアモルファス構造を維持したままボイドが生成 し,1073K での結晶化に伴いボイドの成長が起こる.図6 (c)の電子回折図形は γ-Al₂O₃の回折パターンと一致してお り,Wを含有してもアモルファス Al₂O₃は γ-Al₂O₃へ結晶 化する.Al₂O₃-W の973および1073K での平均ボイド径



図 6 抵抗加熱蒸着により作製された W を含むアモルファス Al₂O₃の(a) 加熱前および(b) 973 K, (c) 1073 K で 1 hr 加熱後の TEM 像⁽⁹⁾.

5

は, それぞれ3.3および 6.9 nm である. 結晶化前の Al₂O₃-W のボイド径は EB-Al₂O₃の結晶化後の値を上回っており, ボイド成長の促進は明らかである.

ボイド成長の促進の原因としては、Wの添加がアモルフ ァスAl₂O₃の結晶化速度を高める効果やアモルファスAl₂O₃ の相安定性を低下させ結晶化温度を下げる効果が考えられ る.しかしながら、アモルファス状態でのAl₂O₃-Wのボイ ド径が結晶化後のEB-Al₂O₃のボイド径を上回っているとい う事実から、結晶化の促進によりボイド形成が見掛け上早ま るという効果は本質的な原因とはならない、アモルファス構 造自体の変化がボイド径の増大を引き起こしているという立 場に立ち、アモルファス構造の評価を行った、その結果を次 節に示す.

(2) Wの導入による動径分布関数の変化

図7に蒸着後のEB-Al₂O₃およびAl₂O₃-Wの電子回折図 形を解析して得られた動径分布関数を比較して示す. アモル ファス EB-Al₂O₃ の動径分布関数には, Al-O, O-O および Al-Al 結合に対応するピークが0.18, 0.28および 0.32 nm 付 近に出現する特徴が見られる.一方,Al₂O₃-Wの動径分布 関数は、 $EB-Al_2O_3$ と大きく異なっている.特徴的なのは、 Al₂O₃-WのAl-O結合に対応する第1ピークの強度がEB- Al_2O_3 に比べて半分程度であり、結合距離rの大きい側にブ ロードに分布している点である.これは、Wの導入が、ア モルファスAl₂O₃の構造に大きな変化をもたらしたことを表 している.アモルファス WO3 中のWは5価と6価の状態 で存在し、それに応じて W-O ボンド長は 0.14~0.24 nm と 広範に分布すると言われている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. Al₂O₃-Wの第1ピ ークの分布範囲は、W-Oボンド長の分布範囲とよく一致し ている.したがって, Wの導入による W-O ボンドの形成 が、第1ピークのブロード化の主な要因と解釈できる.

この第1ピークのブロード化はいったい何を意味するの か?分子動力学シミュレーションによって得られた Al₂O₃の 液体モデルおよびそれを急冷して得られるアモルファスモデ ルの動径分布関数から議論をしたい.図8には,2600Kの 液体状態(太線),これを300Kに急冷したアモルファス状 態(実線)および700Kでのアモルファス状態(点線)の動径 分布関数を重ねて示す.(分子動力学シミュレーションの詳 細については文献(9)および(15)を参照されたい).アモル ファス(300K),アモルファス(700K)および液体(2600



図7 アモルファスEB-Al₂O₃(実線)およびAl₂O₃-W (太線)の加熱前の動径分布関数の比較⁽⁹⁾.



図8 アモルファスおよび液体 Al₂O₃ における動径分 布関数の分子動力学シミュレーション⁽⁹⁾.実 線:アモルファス Al₂O₃ モデル(300 K, 3.34 × 10³ kg/cm³),点線:アモルファス Al₂O₃ モデル (700 K で加熱, 3.29×10³ kg/cm³),太線:液体 モデル(2600 K, 2.82×10³ kg/cm³).

K),の密度はそれぞれ,3.34,3.29および2.82×10³ kg/m³ である.密度の低下に伴い,第1ピークの強度は低下しブ ロードになり,液体ではそれが顕著となる.アモルファスと 液体の動径分布関数の違いは,図7に示した加熱前のアモ ルファス EB-Al₂O₃ と Al₂O₃-W の状況に類似しており,W の導入が疑似的に液体 Al₂O₃ 状態に見られるような局所構造 を作り出していることを示唆する.アモルファス Al₂O₃ は 4,5 および 6 配位の AlO_n 多面体 (n = 4, 5, 6)によって構成 されるのに対して,液体 Al₂O₃ にはこれらに加えて 3 配位 の構造単位が加わる⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾.つまり,配位構造の多様 性の増大が密度の低下,すなわち,自由体積の増大をもたら すと推測される.Wの導入は,アモルファス Al₂O₃ の原子 レベルの構造をより乱雑にする効果があると言える.

次に,各加熱温度での動径分布関数を図9に比較して示 す.図9(a)のアモルファスEB-Al₂O₃においては,加熱前 と,973および1073 K で加熱した後の動径分布関数はほぼ 一致しており,動径分布関数からは明瞭な構造変化は観測さ れていない.一方,図9(b)に示すAl₂O₃-W から得られた動 径分布関数には,加熱温度の増加に伴う変化が見られる.温 度上昇に伴って,第1ピークの強度が増加してシャープに なる傾向が表れ,また,第2ピーク付近にも変化が観測さ れる.これらの傾向は,高温における原子移動によりアモル ファスAl₂O₃-W の構造が変遷していることを示唆している. 0.28 nm 付近の第2ピークの形状は,加熱前はシャープであ



図 9 アモルファス(a) EB-Al₂O₃ および(b) Al₂O₃-W の加熱前および加熱後の動径分布関数⁽⁹⁾.

るのに対して、加熱後にはブロード化しており、EB-Al₂O₃の形状に近づいているように見える.

アモルファス Al_2O_3 -W の温度に伴う構造変化を,次の STEM を用いた高角度環状暗視野法(HAADF)による W 存 在状態の観察結果と照らし合わせて,詳しく見ていきたい.

(3) HAADF-STEM による W 存在状態の観察

図10(a)および(b)にそれぞれ加熱前および773 Kで1hr 加熱した後のアモルファス Al₂O₃-WのHAADF-STEM像 を示す.加熱前のHAADF-STEM像には,1nmを下回る サイズの輝点が分布している.HAADF法では,原子番号 の二乗に比例したコントラストが得られることから,輝点は Wを主成分とするクラスターと見なしてよい.この解釈が 妥当であることは,(1)均一な膜厚のアモルファス Al₂O₃に Wクラスターを埋め込んだ場合,(2)W原子が固溶した場 合,および,(3)アモルファス Al₂O₃(Wを含有しない)の膜 厚に大きな変動がある場合,の分子動力学法によるシミュレ ーション像を比較し,検証している⁽⁹⁾.Wヒーターを抵抗 加熱源として Al₂O₃を蒸着すると,Wクラスターが埋め込 まれた特異なアモルファス構造が形成されることを図10(a) は示している.これが図8の動径分布関数に表れる劇的な 構造変化の要因となっている.773 Kで加熱すると,輝点は



図10 アモルファス Al₂O₃-Wの(a) 加熱前および(b) 773 K, 1 hr 加熱後の HAADF-STEM 像⁽⁹⁾.

消滅しコントラストは平坦化する.これは、クラスターを形成していたWが解離して拡散しアモルファスマトリックスに固溶したことを示している.加熱によるWの存在状態の変化は、図9(b)に示した動径分布関数の温度上昇に伴う変化と対応している。例えば、温度上昇に伴う第1ピーク強度の増加は、Al-OマトリックスへのW原子の固溶によるボンド長の均一化と解釈することが可能である。第2ピークの変化については解釈が難しいが、Wに由来する結合の変化を反映していると思われる。

動径分布解析とHAADF-STEM 観察の2つの解析手法に より、アモルファス Al₂O₃へのWの導入がアモルファス構 造における原子レベルの不均一性を助長し、疑似的に液体状 態のような局所構造を誘起することがわかった.配位数や原 子結合間距離の多様性の増大は、原子レベルの空隙である自 由体積の増大をもたらすと推測される.この自由体積の増大 がボイド径増大の主な要因となるというのが我々の解析によ って得られた結論である.

5. おわりに

アモルファス Al₂O₃, WO₃ および Ta₂O₅ 内部で起こるボイ ド形成に関する最近の研究結果を紹介した.アモルファス酸 化物が潜在的に含有する過剰な体積が,結晶化に向けた構造 変化の過程でナノボイドとなる.それぞれの酸化物のアモル ファス構造や第3元素の影響によって,ボイド形成挙動に も変化が表れる.Tane ら⁽¹⁵⁾の解析が示すように,酸化物の 配位構造を整理して理解することが,種々のアモルファス酸 化物におけるボイド形成挙動を解明するポイントになると思 われる.また,結晶化後のボイド形態にも酸化物の結晶構造 に応じて特異性が生まれることがわかった.結晶構造とボイ ド形態の関連性についても引き続き研究を進めている段階で ある.今後の研究を通じて,ナノボイドの制御性についての 指針が得られれば,各酸化物の特性に応じた物性評価の研究 にもつながってゆくと考えている.本研究の内容に多くの方 が興味を持っていただければ幸いである.

本稿の内容は,酒道武浩氏と田中康太氏の大阪大学大学院 修士学位論文研究結果の一部である.本研究の実施にあたっ て,大阪大学超高圧電子顕微鏡センター,大阪大学産業科学 研究所総合解析センターおよび東北大学百万ボルト電子顕微 鏡室の透過型電子顕微鏡を利用させていただいた.関係者の 皆様への謝意を表する.本研究の一部は,文部科学省・科学 研究費補助金・若手研究(B)およびグローバル COE プログ ラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」の支援の もとに実施された研究である.

文 献

(1) D. Weaire, M. F. Ashby, J. Logan and M. J. Weins: Acta

Metall., 19(1971), 779-788.

- (2) I. Levin and D. Brandon: J. Am. Ceram. Soc., 81(1998), 1995– 2012.
- (3) G. Gutierrez and B. Johansson: Phys. Rev. B, 65(2002), 104202.
- (4) M. S. Mattsson: Phys. Rev. B, 58(1998), 11015.
- (5) Y. Kimura and C. Kaito: J. Crys. Growth, 250(2003), 450-457.
- (6) D. Lüzenkirchen–Hecht and R. Frahm: Physica B, **283**(2000), 108–113.
- (7) Y.-N. Wu, L. Li and H.-P. Cheng: Phys. Rev. B, 83(2011), 144105.
- (8) R. Nakamura, T. Shudo, A. Hirata, M. Ishimaru and H. Nakajima: Scr. Mater., 64(2011), 197–200.
- (9) R. Nakamura, M. Ishimaru, A. Hirata, K. Sato, M. Tane, H. Kimizuka, T. Shudo, T. J. Konno and H. Nakajima: J. Appl. Phys., **110**(2011), 064324.
- (10) R. Nakamura, K. Tanaka, M. Ishimaru, K. Sato, T. J. Konno and H. Nakajima: Scr. Mater., 66 (2012), 182–185.
- (11) H. Masuda and K. Fukuda: Science, 268(1995), 1466-1468.
- (12) H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna and P. Schmuki: Electrochem. Comm., 7(2005), 295– 298.
- (13) K. Kamada, M. Mukai and Y. Matsumoto: Electrochim. Acta, 49(2004), 321–327.
- (14) 土谷博昭, 藤本慎司:金属, 80(2011), 743-750.
- (15) M. Tane, S. Nakano, R. Nakamura, H. Ogi, M. Ishimaru, H. Kimizuka and H. Nakajima: Acta Mater., 59(2011), 4631– 4640.
- (16) S. K. Lee, S. B. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi and C. W. Ahn: Phys. Rev. Lett., **103**(2009), 095501.
- (17) R. S. Roth, J. L. Waring and H. S. Parker: J. Solid State Chem., 2(1970), 445–461.
- (18) A. Kuzmin and J. Purans: J. Phys. Condens. Matter, 5(1993), 2333.
- (19) G. A.de Wijs and R. A.de Groot: Phys. Rev. B, 60(1999), 16463.
- (20) C. Landron, L. Hennet, T. E. Jenkins, G. N. Greaves, J. P. Coutures and A. K. Soper: Phys. Rev. Lett., 86(2001), 4839– 4842.



仲村龍介



石丸 学



平田秋彦

今野豊彦



佐藤和久



多根正和



君塚 肇

中嶋英雄