

## 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム平成 28 年度秀でた利用成果 黒色酸化チタンのナノ微粒子化に関する研究 ～熱エネルギーを保持する蓄熱セラミックスの開発～

筑波大学大学院 数理物質科学研究科，東京大学大学院 理学系研究科 所 裕子，東京大学大学院 理学系研究科 吉清 まりえ，井元 健太，生井 飛鳥，奈須 義総，中川 幸祐，株式会社モルシス マテリアルサイエンス部 千葉 貢治，東京大学大学院 理学系研究科 大越 慎一  
東京大学大学院 工学系研究科 掛川 保富，綱川 英男，大塚 滋



(前列左から) 東京大学 中川 幸祐，東京大学 大越 慎一，東京大学 生井 飛鳥  
(後列左から) 東京大学 吉清 まりえ，筑波大学 所 裕子，東京大学 井元 健太



(左から) 東京大学 奈須 義総，株式会社モルシス 千葉 貢治，東京大学 掛川 保富



### 1. 緒言

固体材料における相転移現象（金属 - 絶縁体転移や強誘電転移，強磁性相転移，スピン転移など）は，基礎科学のみならず応用的な観点からも極めて重要な研究課題の一つである。特に近年では，温度誘起の相転移に加え，圧力誘起相転移，光誘起相転移，電流誘起相転移など，多種多様な外部刺激によって相転移を制御する研究が盛

んに行われている [1][2][3][4]。例えば，光誘起相転移を示す材料としては，光誘起結晶 - アモルファス転移を示すカルコゲン化合物，光誘起金属 - 半導体転移を示す五酸化三チタン，絶縁体 - 金属転移を示すペロフスカイトマンガン化合物，光誘起スピントロニクス転移を示す金属錯体，光誘起電荷移動転移を示す有機分子や金属錯体などが報告されている [5][6][7][8][9][10]。さらに，圧力誘起相転移材料としては，圧力誘起金属 - 半導体転移を示すモリブデン・ジスルフィド酸化合物，圧力誘起超伝導

転移を示すフライト化合物, 圧力誘起強誘電 - 反強誘電転移を示すペロフスカイト系化合物などが報告されている [11][12][13]. また, 電流誘起相転移としては, 電流誘起絶縁体 - 金属転移を示す有機化合物や電流誘起の磁壁スイッチングを示すガリウムマンガン砒素化合物などが報告されている [14][15].

一方, 太陽熱エネルギーや溶鉱炉などの工業廃熱を再利用可能する省エネルギー材料として, 蓄熱材料が注目を浴びている. 蓄熱材料には, 顕熱蓄熱材料, 化学蓄熱材料, 潜熱蓄熱材料の 3 種類があり, 相転移材料は, 物質の相変化に伴う転移熱 (潜熱) を利用する潜熱蓄熱材料に分類される. 潜熱蓄熱材料には, 安全性に優れ蓄熱密度が高いという特徴があるが, 通常, 相転移温度以下では時間経過とともに蓄熱したエネルギーを排出してしまう. そこで, もし, 潜熱蓄熱材料において, 蓄熱したエネルギーを永続的に保持でき, かつ希望のタイミングでそのエネルギーを取り出すことができれば, 蓄熱材料を利用した省エネ技術の飛躍的な向上が期待される. 本稿では, このような観点から我々が開発した, ストライプ型 - ラムダ型五酸化三チタンからなる “蓄熱セラミックス” という新概念の物質を紹介する [1][2]. ラムダ型五酸化三チタンとは, 我々の研究グループが 2010 年に発見

した, 新しい結晶構造をした五酸化三チタンである [6]. このラムダ型結晶構造は, ナノ微粒化して初めて現れる相である. 我々の研究グループでは以前より物質のナノ形状と物性の関係に関する研究を推進しており, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (東京大学微細構造解析プラットフォーム) の電子顕微鏡等の装置を積極的に活用させていただいている. 先に述べたように, 本稿では, ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により得られた成果の中でも, ストライプ型 - ラムダ型五酸化三チタンからなる “蓄熱セラミックス” という新概念の物質を紹介する. この蓄熱材料は, 熱・圧力・光・電流などの外部刺激で相転移を制御できるスイッチング材料であるとともに, 蓄熱したエネルギーを永続的に保存でき, 圧力をかけると蓄熱したエネルギーを放出できるという特性をもつ.

## 2. ストライプ型 - ラムダ型五酸化三チタンの合成

今回合成した試料は, ルチル型二酸化チタンを水素雰囲気下において高温焼成することにより得られた. 誘導

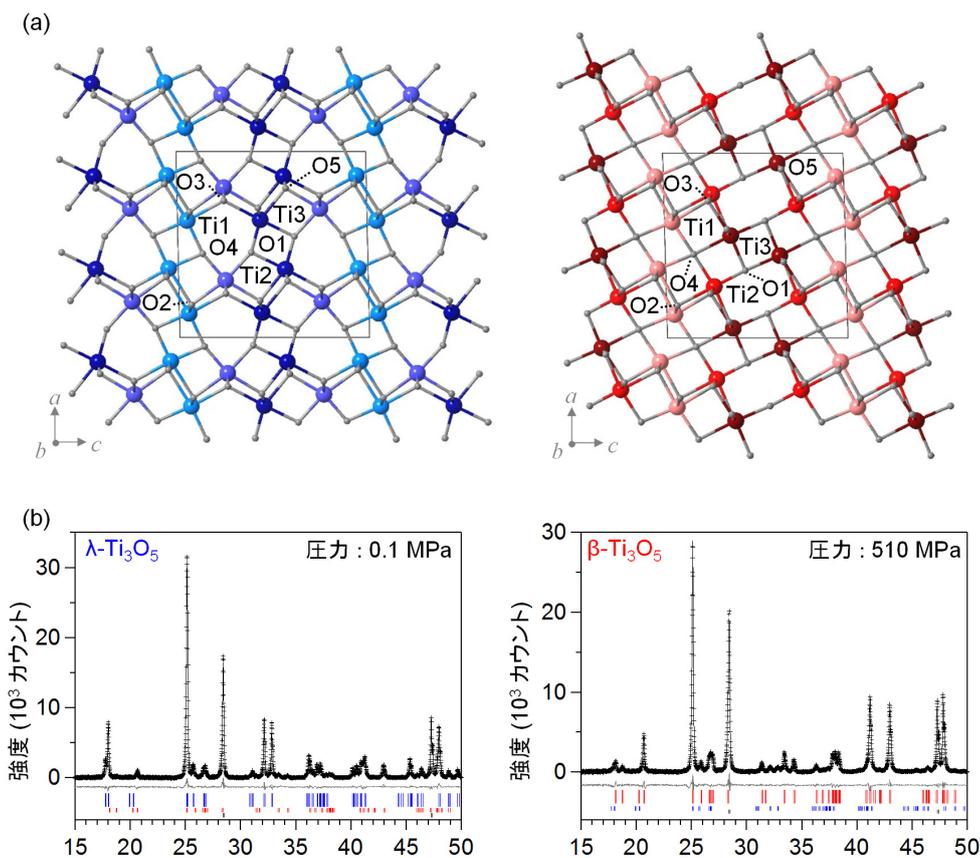


図 1 (a) ストライプ型- $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (左) および  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (右) の結晶構造. (b) ストライプ型- $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (左) および  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (右) の XRD パターンとリートベルト解析. 黒点, 長棒 (左) および短棒 (右), 短棒 (左) および長棒 (右), 黒線, 灰色線は, それぞれ観測されたパターン, 計算による  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  のブラッグ反射位置, 計算による  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  のブラッグ反射位置, 計算パターン合計, および観測と計算の差分である. (参考文献 [2] より掲載.)

結合プラズマ質量分析計による元素分析により試料の組成は  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  であること、また、電子スピン共鳴測定から酸素欠損のないことを確認している。X線結晶構造解析より、焼成した試料の結晶構造はラムダ型であった (図 1a)。試料は、透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、 $200 \times 30\text{nm}$  程度の長方形のナノロッドが集まって形成された  $4 \times 1\mu\text{m}$  程度のサンゴのような形状をしていた (今後、この物質を“ストライプ型-ラムダ型五酸化三チタン (ストライプ型- $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ )”と呼ぶ)。高分解能 TEM (HRTEM) 像のフーリエ変換解析から、試料の長軸方向は結晶学的  $b$  軸方向と一致していることが分かった。



### 3. 圧力で起こる相転移

ストライプ型- $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の結晶構造の圧力依存性を、X線粉末回折 (XRD) 測定を用いて調べた。まず、大気圧下 (0.1MPa) での XRD パターンを図 1b (左) に示す。初期状態は、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  が 80.0%、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  が 20.0% であった。 $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は、3つの非等価な Ti サイト [Ti(1), Ti(2), Ti(3)] と、5つの非等価な O サイト [O(1), O(2), O(3), O(4), O(5)] を持ち、全ての Ti サイトは 6 配位の構造を持つ。圧力を印加していくと、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の XRD ピークの強度は減少し、代わりに  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のピーク強度が増加した。図 1a (右) に  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の結晶構造と、図 1b (右) に圧力 510MPa を印加して開放した後 XRD パターンを示す。この状態では、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  は 13.6%、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  は 86.4% であった。 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の割合が 50% となる圧力は約 60MPa であった (図 2a)。また、圧力を開放した後、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  に約  $220^\circ\text{C}$  の加熱処理を行うことにより、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  は  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  に回復した (図 2b)。この  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  は、 $-273^\circ\text{C} < T < 257^\circ\text{C}$  の幅広い温度領域で非常に安定であることを確認した。さらに、この

熱処理により回復した  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  に再び圧力を印加すると、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への相転移が観測され、可逆性が確認された。

$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  と  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の結晶構造を比較してみると、Ti(3) の配位構造が異なっており、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  では Ti(3) は O(5) と結合しているが、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  では O(4) と結合している。すなわち、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への圧力誘起相転移は、Ti(3)-O(5) の結合が切れて Ti(3)-O(4) が結合したと考えられる。第一原理フォノンモード計算を行うと、この動きに対応する  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のフォノンモードが  $248.6, 318.5, 445.8\text{cm}^{-1}$  に存在するという結果が得られた。例えば、 $445.8\text{cm}^{-1}$  の  $B_u$  フォノンモードでは、Ti(3) は O(4) に向かい O(5) から離れるように振動する。一方、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への熱誘起相転移は、Ti(3)-O(4) の結合が切れ Ti(3)-O(5) が結合することにより生じるが、この動きに対応する  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のフォノンモードは  $226.7$  と  $339.3\text{cm}^{-1}$  に存在するという結果が得られた。



### 4. 蓄熱量および放熱量の測定と熱伝導率測定

次に、圧力により生成した  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  が熱処理により  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  へ相転移するときの吸熱過程、すなわち、蓄熱過程の熱収支を調べるために、比熱測定を行った。室温 ( $27^\circ\text{C}$ ) までの低温領域の比熱容量は物理特性測定装置 (PPMS) を、室温以上の温度領域では示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定を行った。PPMS と DSC の測定結果を組み合わせることで温度で積分することにより、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  と  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のエンタルピー ( $H$ ) の温度依存性を得ることができる (図 3a)。室温で  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  にある試料の温度を上げていくと、DSC 測定において約  $200^\circ\text{C}$  に  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への相転移に由来する吸熱ピークが観測され (図

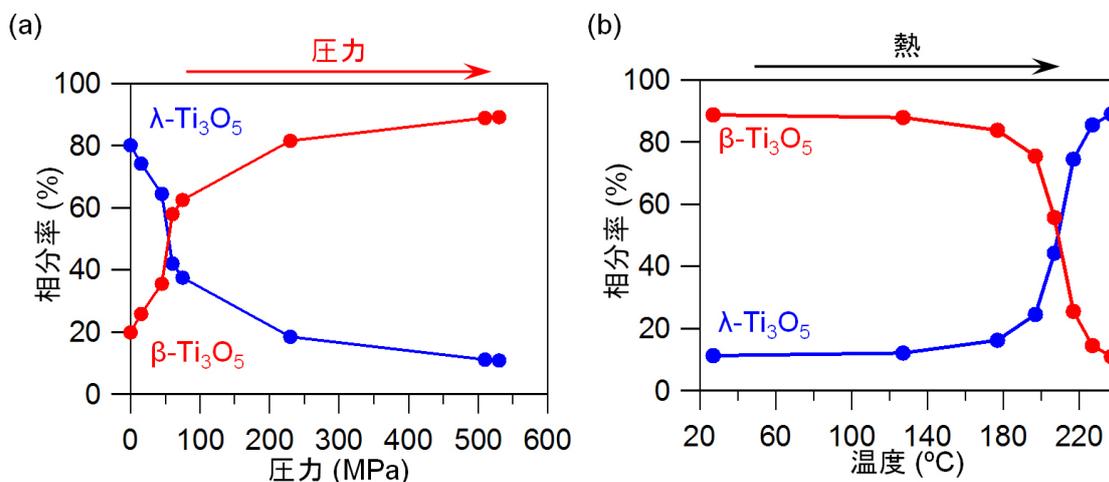


図 2 (a)  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  と  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の相分率の圧力依存性。  
(b) 圧力印加後、室温からの加熱過程における  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  と  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の相分率の温度依存性。(参考文献 [2] より掲載。)

3b), このときの転移エンタルピー ( $\Delta H$ ) は  $230 \pm 20 \text{ kJ L}^{-1}$  ( $12 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) と見積もられた. また,  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の温度を下げていく降温過程では発熱ピークは観測されなかった. これは,  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への相転移で蓄熱されたエネルギーは, 室温まで温度を下げて, 物質中に維持されることを示唆していた. 一方,  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への圧力誘起相転移による放熱エネルギー量を調べるには, 高圧マイクロ DSC 装置を用いた測定を行った. 室温において吸熱・発熱量をモニターすると, 圧力印加直後に  $240 \pm 40 \text{ kJ L}^{-1}$  の発熱が観測され, 蓄熱量と同等の熱量の放出が確認された (図 3c). これらの実験から, 本物質は,  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への相転移により吸収した熱エネルギーを蓄熱し,  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への圧力誘起相転移によって, その蓄えたエネルギーを放出できることが示された.

また,  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  および  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のペレット成型物の熱伝導率を調べると, それぞれ  $0.20 \pm 0.02 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  と  $0.41 \pm 0.02 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  であり, これらの値はレンガ (e.g.

$0.16 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) やコンクリート (e.g.  $0.57 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) の熱伝導率と同等であった.



## 5. 電流誘起相転移と光誘起相転移

圧力を印加して得られた  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  に, 室温にて電流を加えた.  $0.4 \text{ A mm}^{-2}$  の電流を流すと, サンプルの色相が茶色から濃い青色に変化した. 電流印加前後の粉末 X 線回折パターンとの測定の結果より, 電流印加により,  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  が  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  に相転移したことが示唆された (図 4).  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への相転移の電流依存性を測定した結果, この電流誘起相転移における電流の閾値は  $0.2 \text{ A mm}^{-2}$  であった. この電流誘起相転移は, 電荷局在状態の破れ, またはジュール熱の発生, あるいはその両方の要因により発現したものと考えられる. 電荷局在状態の破れのメカニズムとしては,  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  では  $d$  電子が  $\text{Ti}^{3+}(3)$  に局在しているが, 電流を流すことにより,  $\text{Ti}^{3+}(3)$  に局在していた電

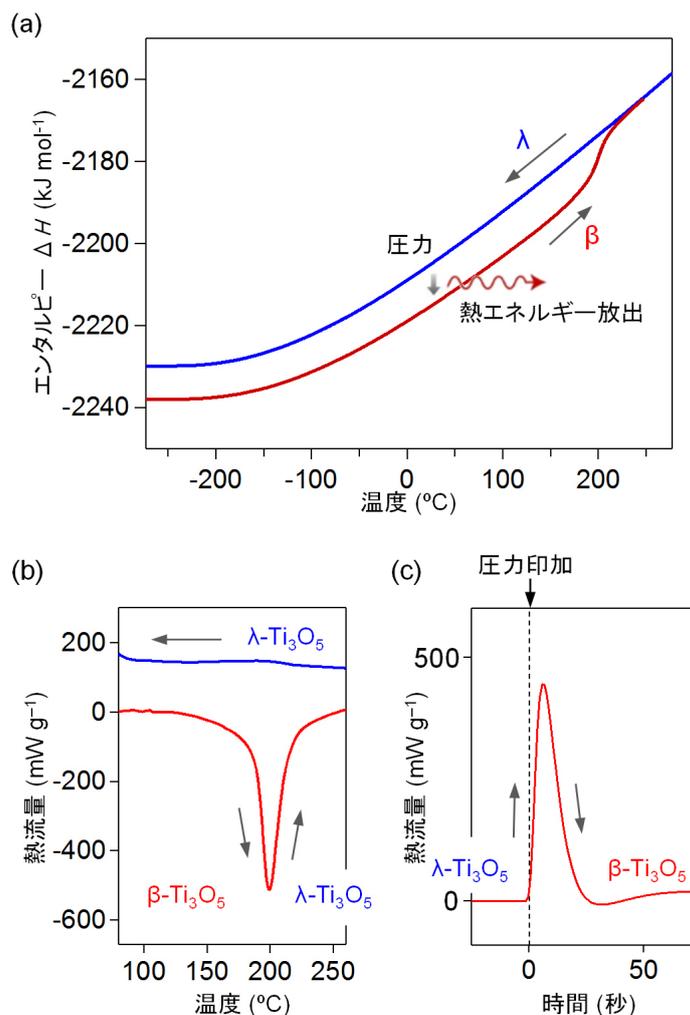


図3  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  および  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の熱力学的特性.  
 (a)  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  及び  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のエンタルピー ( $H$ ) の温度依存性.  
 (b)  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の昇温プロセスおよび  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の降温プロセスの DSC 測定結果.  
 (c)  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  から  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  への圧力誘起相転移に伴う放熱エネルギー. (参考文献 [2] より掲載.)

子が強制的に空の  $Ti^{4+}(2)$  の軌道に入り、金属的な  $\lambda-Ti_3O_5$  に転移したものと考えられる。

一方、圧力を印加して得られた  $\beta-Ti_3O_5$  に室温にて 410nm レーザー ( $5.2 \times 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ) を用いて光照射を行うと、 $\beta-Ti_3O_5$  から  $\lambda-Ti_3O_5$  への光誘起相転移が観測された (図 5)。



## 6. メカニズム

ストライプ型  $\lambda-Ti_3O_5$  が、なぜ圧力誘起相転移を起こして  $\beta-Ti_3O_5$  に転移するのかを理解するために、我々は Slichter と Drickamer によって提案された平均場モデルを用いてこの相転移現象を熱力学的に考察した。このモデルでは、ギブス自由エネルギー ( $G$ ) は、 $\lambda-Ti_3O_5$  と  $\beta-Ti_3O_5$  の間の転移エンタルピー ( $\Delta H$ )、転移エントロピー ( $\Delta S$ )、および相互作用パラメーター ( $\gamma$ ) を含んだ次の式で表される。

$$G = x(\Delta H) + \gamma x(1-x) + T\{R[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)] - x(\Delta S)\} + G_\beta$$

ただし、 $x$  は  $\lambda-Ti_3O_5$  に対応する  $Ti(1)^{3.3+} \cdot Ti(2)^{3.3+} \cdot Ti(3)^{3.3+}$  電荷非局在化ユニットの割合、 $G_\beta$  はエネルギーの基準値

として用いている  $\beta-Ti_3O_5$  のギブス自由エネルギー、 $R$  は気体定数である。比熱測定より見積もられた  $\Delta H$  値と  $\Delta S$  値を用い、 $\gamma$  をパラメーターとして計算すると、大気下 (0.1MPa) での  $\lambda-Ti_3O_5$  の存在が示唆された (図 6a)。これは、図 6a の挿入図に示されるように、 $\lambda-Ti_3O_5$  の分率 ( $x$ ) に対する  $G$  の曲線において“ $\lambda-Ti_3O_5$  と  $\beta-Ti_3O_5$  の間のエネルギー障壁”が存在することにより、準安定相として  $\lambda-Ti_3O_5$  が維持されるためである。一方、圧力を加えると  $G$  vs.  $x$  曲線は変化し、圧力が 60MPa のとき、およそ 130°C 以下の温度領域ではエネルギー障壁が消失してしまう (図 6b (挿入図))。そのため、圧力を印加すると、 $\lambda-Ti_3O_5$  は  $\beta-Ti_3O_5$  に転移すると考えられる (図 6b)。圧力誘起相転移の起源をさらに詳しく考察すると、 $\Delta H (= \Delta U + P\Delta V)$  における  $P\Delta V$  項の効果が大きいと考えられる。ここで、 $\Delta U$  は内部エネルギーの変化、 $\Delta V$  は体積変化である。今回のように比較的低い圧力をかけた場合、圧力誘起による  $\Delta U$  の変化量は非常に小さく、無視できる。実際、圧力下でのフォノンモード計算から  $\Delta U$  の圧力変化は 60MPa で約  $1 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$  程度と見積もられており、これは、 $P\Delta V = 0.19 \text{ kJ mol}^{-1}$  に比べて 2 桁小さい。また、 $\Delta S$  の圧力変化 (例えば 60MPa では  $-0.067 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) も現在の圧力誘起相転移には寄与しないほど小さい。なお、

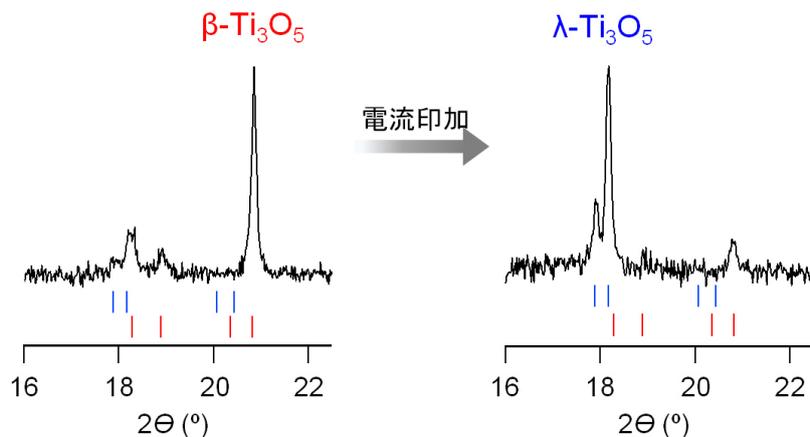


図 4  $\beta-Ti_3O_5$  から  $\lambda-Ti_3O_5$  への電流誘起相転移。  
圧力印加により得られた  $\beta-Ti_3O_5$  の電流印加前 (左)、および電流印加後 (右) の粉末 X 線回折パターン。棒線はそれぞれ、 $\lambda-Ti_3O_5$  (上) および  $\beta-Ti_3O_5$  (下) のブラッグ反射位置を示している。(参考文献 [2] より掲載。)

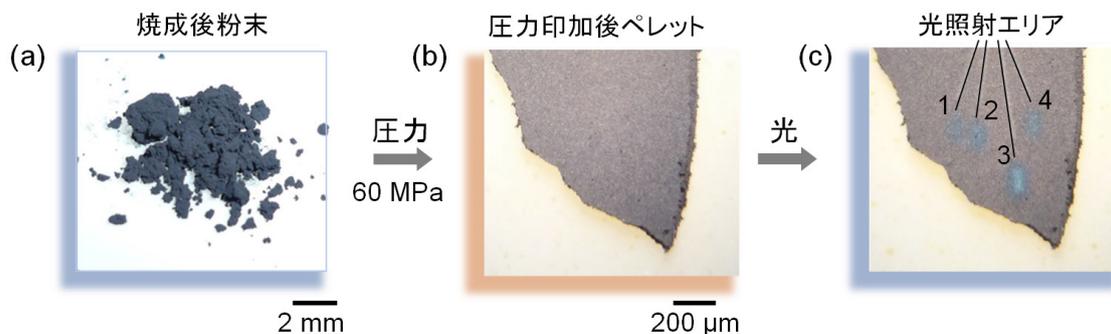


図 5  $\beta-Ti_3O_5$  と  $\lambda-Ti_3O_5$  の可逆な圧力-光相転移。  
(a) 焼成後の  $\lambda-Ti_3O_5$  の写真。(b) 圧力 (60MPa) 印加後および (c) 410nm レーザー照射後 ( $5.2 \times 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ) の光学顕微鏡写真。(照射時間: 1 は 3 秒, 2 は 5 秒, 3 は 20 秒, 4 は 15 秒)。(参考文献 [2] より掲載。)

図 2a における  $x$ - $P$  プロットの実測値は緩やかである。これは、転移圧力の分布で説明でき、実際に転移圧力の分布を考慮したシミュレーションでこの緩やかな圧力誘起相転移を再現できる。

## 7. まとめ

今回開発した“蓄熱セラミックス”であるストライプ型-ラムダ型五酸化三チタンは、相転移の蓄熱エネルギーを長期間保存でき、圧力をかけるとエネルギーを放出できるという、これまでにない新しいタイプの蓄熱材料である(図 7)。また、必要とされる圧力の大きさは約 60MPa であり、金属酸化物材料や金属化合物における圧力誘起相転移の典型的な圧力よりも極めて小さい。 $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は、感圧紙や繰り返し使える熱カイロなどへの用途に加え、

$\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は金属的伝導体で  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は半導体であるため、感圧伝導センサーや、感圧光学センサーとしての応用にも可能性がある。また、 $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  はチタンと酸素というありふれた元素からなるため、安全で環境にやさしい材料であり、溶鉱炉からの工業排熱の効果的な利用にも役立つと期待される。さらに、圧力生成された  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  から  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  への光誘起および電流誘起相転移も観測されており、先端的電子デバイスという観点からも期待される。

## 謝辞

本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(東京大学 微細構造解析プラットフォーム)の支援を受けて実施されました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

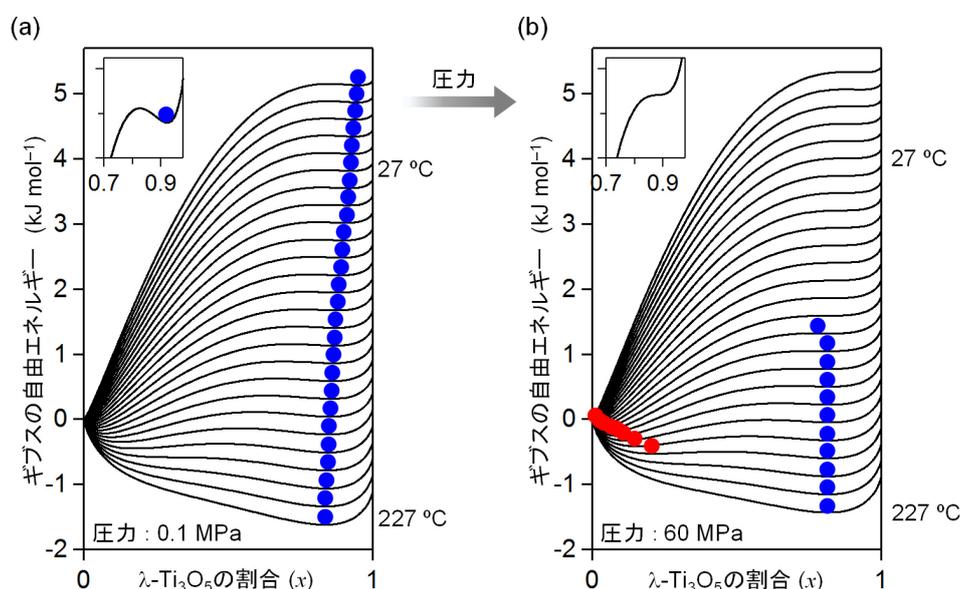


図 6 熱力学モデルに基づいた圧力誘起相転移のメカニズム、平均場理論モデル式を用いて  $10^\circ\text{C}$  刻みで計算した、圧力 (a) 0.1MPa および (b) 60MPa におけるギブス自由エネルギー ( $G$ ) 対  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  分率 ( $x$ )。各グラフ右側の球および左側の球は、それぞれ  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  および  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を示している。エネルギー障壁が外部圧力を加えることにより消失するため、 $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は圧力誘起相転移により  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  へと変わる(挿入図)。(参考文献 [2] より掲載。)

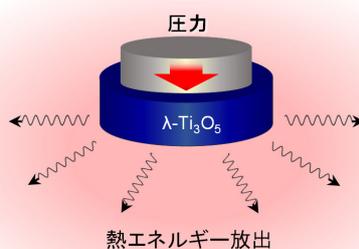


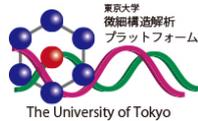
図 7  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を用いた熱エネルギー放出システムの概要図。圧力印加による  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  相転移を利用することにより、蓄熱されていた熱エネルギーを放出する。(参考文献 [2] より掲載。)



## 参考文献

- [1] H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, S. Ohkoshi, *Nature Communications*, 6, 7037 (2015).
- [2] 所裕子, 大越慎一, JFCA 発行 *Fine Ceramics Report*, Vol.34(No.1) (冬号), 14-18 (2016).
- [3] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, 45, 1749 (2012).
- [4] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 40, 6825 (2011).
- [5] M. Wuttig, N. Yamada, *Nature Materials*, 6, 824 (2007).
- [6] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 2, 539 (2010).
- [7] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Science*, 280, 1925 (1998).
- [8] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 3, 564 (2011).
- [9] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nature Photonics*, 8, 65 (2014).
- [10] E. Collet, et al., *Science*, 300, 612 (2003).
- [11] A. P. Nayak, et al., *Nature Communications*, 5, 3731 (2014).
- [12] Y. Takabayashi, et al., *Science*, 323, 1585 (2009).
- [13] A. Avdeev, et al., *Phys. Rev. B*, 73, 064105 (2006).
- [14] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, *Nature*, 428, 539 (2004).
- [15] S. Ikeda, et al., *Nature Materials*, 9, 721 (2010).

(筑波大学大学院数理物質科学研究科 所裕子,  
東京大学大学院理学系研究科 大越慎一)



### 【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

東京大学

☎ 03-5841-6372

E-mail [info@lcnet.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:info@lcnet.t.u-tokyo.ac.jp)

ホームページ

<http://lcnet.t.u-tokyo.ac.jp/index.php>