

広島大学工学研究科 教授

山中 昭司

「ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾による物性制御」

## 1. 研究実施の概要

物性物理学の飛躍的な進展は新物質の発見によりもたらされると言って過言でない。しかし、その新物性の理解には、単に特異的な新物質が合成されるだけでは不十分で、想定し得るパラメーターが連続的に変えられる物質群が用意されることが重要であり、基本的な結晶構造や化学的な環境を変化させることなく、物理量を独立して変化できることが望ましい。例えば、物性制御に必要なキャリアー（電子と正孔）を大量に導入しても結晶構造の骨組みが保持され、イオン化ドナーやアクセプターが不純物散乱体として働かないことが理想である。この様な系の実現にはナノスケールの空間（空隙）を有する物質を探索し、設計・合成することが有効な戦略目標であると考え。本研究は、新規な物性を有する新物質の開拓を、このようなナノ空間を有する物質の創製から出発し、結晶構造内部からの化学修飾および物理修飾を通じて、物性制御の可能性を探索した。その成果として、新しい高温超伝導体および興味ある量子効果、超高速スイッチング現象を発見した。

研究チームは化学修飾による物性制御を担当する物質創製グループと光励起を利用し、物理修飾によって物性制御を目指す光物性グループの二つの研究グループから構成される。各グループの研究の概要は次の通りである。

### 物質創製グループ

物質創製グループでは、興味ある物性を有する物質開発を目的として、ナノ物質空間を有する物質の創製と、インターカレーションによる構造化学修飾を用いてその物性制御を試みた。主な研究成果は次の通り。

1) シリコンクラスレート化合物の高圧合成と超伝導開発：バリウムを内包するシリコンクラスレート化合物、 $(\text{Ba}, \text{Na})_x\text{Si}_{46}$ 、が約 4K の転移温度( $T$ )を有する超伝導体であることを発見したことが、研究の出発点になっている。引き続き、高圧合成により、バリウムだけを内包するシリコンクラスレート  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  ( $T_c = 8.0\text{K}$ ) の合成に成功した。バリウム内包シリコンクラスレート化合物は  $\text{Si-sp}^3$  ネットワークを有する最初の超伝導体として注目され、物性物理研究者と多くの共同研究が進められた；バンド計算による超伝導機構の究明、 $^{29}\text{Si}$  および  $^{137}\text{Ba}$  NMR 研究、磁性測定、超高分解能光電子分光による超伝導ギャップの測定、光全反射スペクトルの測定、ミュオンスピン緩和測定、X 線発光スペクトルによるバンド測定、中性子非弾性散乱測定、超高压下での弾性率測定と構造転移の研究、ラマン散乱測定、電子顕微鏡観察など。シリコンクラスレート化合物の合成には、高圧処理がきわめて有効であり、固溶体  $\text{Ba}_8\text{T}_x\text{Si}_{46-x}$  ( $\text{T} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}, 0 \leq x \leq 6$ ) の合成の他、新規クラスレート化合物  $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ ,  $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$  の合成に成功し、構造解析を行った。さらに、ヨウ素を内包するシリコンクラスレート化合物の高圧合成にも、初めて成功した。

2) シリコンクラスレートに関連して、カーボンクラスレート化合物の合成に取り組んだ。カーボンクラスレートは得られていないが、フラーレン  $C_{60}$  を高圧で重合させ、アルカリ金属をドーピングした  $C_{60}$  ポリマーを初めて合成し、物性を測定した。また、新たに、 $C_{60}$  単結晶を高圧重合させることにより、 $C_{60}$  ポリマー単結晶を初めて合成し、X線による単結晶構造解析に成功した。高分子結晶における結合長、結合角、二次元ポリマー積層の様式を明らかにした。

3) Zintl 相シリサイドのエピタキシャル薄膜の合成と物性：新しいシリコンナノネットワークの構築を目的に、シリコン基板上に Zintl 相シリサイドのエピタキシャル成長を試みた。超高真空成膜装置を用いて、 $CaSi_2$ 、 $SrSi_2$ 、 $BaSi_2$ 、 $LaSi_2$ 、 $CeSi_2$  のエピタキシャル薄膜を合成することに成功し、基板との方位関係を明らかにした。興味深い発見として、基板表面でだけ特異な高圧安定相がエピタキシャル成長することを見出している。

これらの研究を総括して、シリコンクラスレートに関連して、半導体・電子材料として、興味ある物質群が展開されることを提示した。超伝導の発見とシリコン高圧科学の展開、 $C_{60}$  ポリマー、Zintl 相薄膜の合成において、この分野の確立に貢献できたと思っている。シリコン同素体としての、金属原子を内包しないシリコンクラスレートの合成は、引き続き取り組むべき需要課題と位置づけている。

4) 電子ドーピング窒化物高温超伝導体の開発：層状窒化物  $\beta$ - $MNCl$  ( $M=Zr, Hf$ ) の層間にリチウムをインターカレーションすることにより、窒化物層に電子をドーピングできる。母結晶はバンドギャップ 3-4eV の半導体であるが、インターカレーションにより、 $ZrNCl$  では  $T_c = 14 K$ 、 $HfNCl$  では  $T_c = 25.5 K$  の超伝導体となることを発見した。層間のリチウムには種々の極性溶媒がインターカレーションされるため、層間を開いて、超伝導の異方性をさらに増大することができる。NMR およびミュオンのスピン緩和測定から、この超伝導体の特徴として、(i) 二次元異方性が強いエキゾチック超伝導体、(ii) フェルミ面付近でのキャリア密度は  $\sim 10^{21}/cm^3$  できわめて低い、(iii)  $^{15}N$  置換による同位体効果が殆ど観察されない、(iv) フォノンによる励起が低いことが明らかになっており、従来の BCS 機構では理解できない特異な超伝導体であることを示した。

$\beta$ - $MNCl$  は物性的に興味ある物質であるが、軟らかい層状物質であることから、単結晶の合成は困難と考えられていた。しかし、最近、物質創製グループは、塩化アンモニウムをフラックスとして、高圧合成することにより、 $\sim 1mm$  の単結晶の合成に成功した。 $\beta$ - $MNX$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) 全ての組み合わせについて、単結晶を合成し、精密な単結晶 X 線構造解析を行った。物性研究者への単結晶の提供も可能となった。

5) 窒化物エピタキシャル膜の合成と物性に関する研究：層状窒化物における高温超伝導体の発見に関連し、窒化物人工格子薄膜の合成を試みた。窒素ラジカル源を装備した電子

ビーム蒸着装置およびレーザーアブレーション蒸着装置を用いている。レーザーアブレーションにより、MgO 基板の上に TiN 薄膜を layer-by-layer でエピタキシャル成長させることに成功した。Si(100) 基板の上に、Si とのミスフィットが大きい CrN がエピタキシャル成長することを明らかにした。CrN と NbN の積層膜合成の可能性についても研究を行った。

6) 新規マイクロポア多孔体の開発：半導体特性を有するマンガンチタン酸塩系マイクロポア多孔体の合成に成功し、触媒特性について調べた。リン酸アルミニウム  $\text{AlPO}_4$  マイクロポア多孔体のテンプレートフリー合成、分相ガラスを利用するリン酸アルミニウム系メソポア多孔体の合成にも成功した。

### 光物性グループ

光物性グループではナノ物質空間における活性中心と制御自由度の空間分離という特徴に注目し、電子状態を制御するナノ構造をもつ半導体の光の存在下における物性変化、および光電場を制御するナノ構造の設計による光応答変化を中心に研究をおこなった。主な成果は以下のとおり。

1) フォトニック結晶スラブの超高速光スイッチ：無機有機ペロブスカイト半導体  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  薄膜の励起子が特殊なナノ構造を反映した大きな束縛エネルギーを持つことを利用し、室温および低温における光シュタルク効果を調べた。さらにこの半導体をフォトニック結晶スラブに埋め込んだ系において、導波路モードのするどい吸収線が室温で応答速度 200fs 以下の超高速光スイッチとして動作することを示した。

2) フォトニック結晶の SHG 発生：反転対称性をもつ物質のみからなる 1 次元グレーティングポラリトン結晶スラブにおいて、厳密に垂直入射である場合を除いて、透過方向に第二高調波が発生することを実験的に確かめた。1 次元グレーティングの代わりに二等辺三角形の 2 次元配列を用いると、三角形の軸に偏光が直交する場合には垂直入射であっても第二高調波は発生する。これは導波路内を進行する逆向きの電磁波が等価でなくなり対称性が破れるためであると考えられる。

3) 相関励起子系のボゾン表現と非線形光学応答：低次元半導体中の「少数励起子系」を、励起子の純ボーズ統計からのずれを「擬ボーズ粒子」として取り込んだ「厳密なボゾン化理論」を用いて考察した。励起子 3 次非線形性の起源を説明するためにしばしば用いられる現象論的「少数準位モデル」を、我々の励起子ボゾン化法から導き、少数準位モデルの妥当性と適用可能範囲を微視的立場から明らかにした。

4) 金属でのフェルミ端特異性とその線形・非線形光学応答：キャリア密度を増加していた場合の光学吸収スペクトルの変化を理論的に扱い、励起子構造からフェルミ端異常のスペクトルのクロスオーバーを調べた。高密度におけるフェルミ端異常が低密度極限におけるトリオン（電子と励起子の束縛状態）の吸収につながることを明らかにした。

5) 有限寿命を持つ多粒子系の相分離ダイナミクス：非平衡状態での相転移を議論するプロトタイプモデルとして、励起子のような寿命を伴う粒子の相分離（スピノーダル分解）ダイナミクスを追跡する理論を構築した。有限の寿命により長波長の揺らぎの増大が抑制され相分離が抑えられることがわかった。

6) 励起子超放射の励起子散乱による抑制：量子井戸に閉じ込められた励起子は低温においては波動関数のコヒーレンスを反映して励起子超放射を生じる。バリア層を隔てた近傍に高密度2次元励起子を配置するとその散乱により寿命が長くなることを実験的に確かめた。これは高密度励起子により波数の大きな非発光準位に散乱されるためであるとして理解できる。

7) 2次元フォトリック結晶スラブの奇妙なモード：2次元正方格子の透過スペクトルを測定し、擬導波路モードの分散関係を決定した。散乱行列法を用いて固有電磁場モードを計算し、渦巻き状、鞍状の電磁場分布が存在することを明らかにした。

8) GaAs 量子井戸のスペクトル分解4光波混合：信号の偏光依存性を解析することにより、励起子分子のみならずほぼ自由な2励起子状態も存在することを明らかにした。

## 2. 研究構想

ナノ物質空間を利用する(i) 化学修飾による物性制御（物質創製グループ）および(ii) 光励起を用いる物理修飾による物性制御（光物性グループ）を行い、興味ある物性を有する新物質の開発を目指した。

層状結晶の層間のすき間に、外から異質の原子や分子、イオン、クラスターを挿入する反応はインターカレーションと呼ばれ、この反応により、層状構造を保持したまま、トポタクティクに構造の化学修飾が可能となる。インターカレーションによって電子やホールを注入することができれば、母結晶の物性を劇的に変化・制御することができる。インターカレーションは狭義には、層状結晶の部分的構造化学修飾を意味するが、広くすき間を有する物質全般にわたって、適用することができる手法である。同じような電子とホール、励起子の注入は光励起を用いて物理的に行う事もできる。光励起では、光の波長を変えることにより、励起する空間や原子、分子を自由に選択できるメリットがある。

物質創製グループでは、インターカレーションを用いて、すき間を利用する次の物質開発を計画した。

1. シリコンクラスレートおよび関連のシリコンナノネットワークのすき間の化学修飾と超伝導体の開発
2. 新規層状窒化物のインターカレーションによる電子ドーピングと高温超伝導体の開発
3. 窒化物人工格子の開発と物性
4. 金属原子をドーピングした  $C_{60}$  ポリマーの高圧合成と物性
5. 半導体特性を有する新規マイクロポア多孔体の開発と触媒機能
6. 新規メソポア多孔体の開発

プロジェクト開始当初に導入した高圧高温合成装置は新規シリコンクラスレート化合物を次々に生み出し、層状窒化物超伝導体研究においても、高圧装置の利用は多形やポリタイプの発見につながった。高温超伝導体の単結晶育成が物性物理学者から強く望まれていたが、最近、同じ高温高圧装置を用いて、塩化アンモニウムをフラックスとして、単結晶の育成にも成功した。

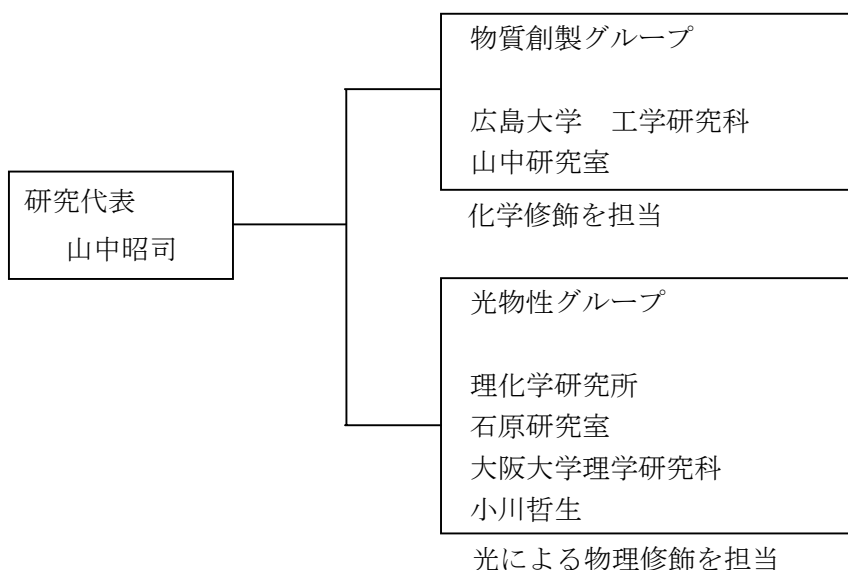
光物性グループは光励起による次の物質の物性制御を計画した。

1. 光励起により生成された高密度励起子による物性制御
2. フェルミ端異常スペクトルのドーピング量依存性
3. フォトニック結晶構造と励起子系の結合を利用した新奇物性の発現

当初、光による励起子注入を中心に計画を構想しており、励起子発光寿命の制御について一定の成果はあげられたが、効果は予想したほどは大きくなかった。一方、光波長程度の周期構造であるフォトニック結晶を用いることによりナノ物質空間における物性制御の自由度が飛躍的に増大することが次第に明らかになり、反転対称性を有する物質からの第二高調波生成や超高速光スイッチなどの成果が得られた。周期構造を用いた特定電磁波モードの励起は新しいナノ物質空間の創製とみなすことができる。

### 3. 研究実施体制

研究組織はナノ物質空間を有する新物質の開発と化学修飾を担当する物質創製グループ（広島大学大学院工学研究科 山中昭司）と光励起による物理修飾を担当する光物性グループ（理化学研究所フロンティア研究システム 石原照也、平成 11 年、広島大学工学部から転出）から構成される。各グループでそれぞれ、多くの研究メンバー、大学院生の参加を得て、研究が展開された。物質創製グループでは、新物質に関連して、外部からも多くの物性物理研究者との共同研究が活発に進められた。



### 4. ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H10年 11月 26-27日	「ナノ空間を利用した新物質の創製」CREST研究グループ合同会議	仙台市	約30名	CREST 寺崎治（東北大学大学院理学研究科）研究チームとの合同会議（当該年度の成果の議論）
H11年 10月 28-30日	「ナノ空間を利用した新物質の創製」CREST研究グループ合同会議	仙台市	約30名	CREST 寺崎治（東北大学大学院理学研究科）研究チームとの合同会議（当該年度の成果の議論）
H12年 9月 28-30日	日仏セミナー “Clathrates of Silicon and Related Elements”	フランス (ボルドー)		シリコンクラスレートに関する国際ワークショップ（日本学術振興会共同研究プログラムによる）
H12年 11月 6-8日	「ナノ空間を利用した新物質の創製」CREST研究グループ合同会議	広島県豊田郡	約50名	CREST 寺崎治（東北大学大学院理学研究科）研究チームとの合同会議（当該年度の成果の議論）
H13年 10月 19-20日	「ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾による物性制御」CREST研究グループ会議	東広島市	約40名	山名研究チームの当該年度の研究成果について議論した。

## 5. 主な研究成果

### (1) 原著論文等

#### 物質創製グループ

1. Hidenori Yahiro, Masato Nagata, Masaru Shiotani, Mikael Lindgren Haitao Li, Anders Lund Motional Dynamics of NO<sub>2</sub> Adsorbed on Cation-exchanged Mordenites *Nukleonika*, 42(2), 557-564 (1997).
2. Hitoshi Kawaji, Kenichi Hotehama, Shoji Yamanaka Superconductivity of Alkali Metal Intercalated  $\beta$ -Zirconium Nitride Chloride, AxZrNCL (A=Li, Na, K) *Chem. Mater.*, 19, 2127-2130 (1997).
3. Hiroshi Fukuoka, Toshiyuki Isami, Shoji Yamanaka Superconductivity of Alkali Metal Intercalated Niobate with a Layered Perovskite Structure *Chem. Lett.*, 703-704 (1997).
4. H.Y. Zhu and S. Yamanaka Molecular Recognition by Na-loaded Alumina Pillared Clay J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 477-480 (1997).
5. K. Numata, C. Sakaki and S. Yamanaka Synthesis of solid Solutions in a System of LiCoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> for Cathode materials of Secondary Lithium Batteries *Chem. Lett.*, 725-726 (1997).
6. Y. Maniwa, H. Sakamoto, H. Shimizu, H. Kawaji, and S. Yamanaka NMR in the silicon clathrate compounds Na<sub>x</sub>Ba<sub>y</sub>Si<sub>46</sub> and Na<sub>x</sub>Si<sub>136</sub>, *Synthetic Metals.*, 86, 2141-2142 (1997).
7. Y.-S. Han, H. Matsumoto and S. Yamanaka Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability, *Chem. Mater.*, 9, 2013-2018 (1997).
8. Hidenori Yahiro, Kensaku Manabe, Yoshiteru Itagaki, Masaru Shiotani An ESR Study on Silver Atom-ammonia Adduct in  $\gamma$ -irradiated AgNa-A Zeolite with Low Silver Content *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 805-808 (1998).
9. S.L. Fan, L. Grigorian, E.C. Eklund, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, H. Kawaji, and S. Yamanaka Raman Scattering from Vibrational Modes in Si<sub>46</sub>-Clathrates *Phys. Rev. B.*, 57, 7686-7693 (1998).
10. Y.-S. Han, and S. Yamanaka Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Pillared Clays with Silica Sol *J. Porous Mat.*, 5, 111-119 (1998).
11. S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji Superconductivity at 25.5 K in Electron-doped Layered Hafnium Nitride *Nature*, 392, 580-582 (1998).
12. S. Yamanaka, K. Kunii, Z.-L. Xu Preparation and Adsorption Properties of Microporous Manganese Titanate Pillared with Silica *Chem. Mater.*, 10, 1931-1936 (1998).
13. Y.-S. Han, S. Yamanaka, J.-H. Choy A new thermally stable SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sol Pillared montmorillonite with high surface area *Appl. Catalysis*, 174, 83-90 (1998).
14. K. Numata, C. Sakaki, S. Yamanaka Synthesis and Characterization of Layer Structured Solid Solutions in the System of LiCoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, *Solid State Ionics.*, 117, 257-263 (1999).
15. K. Numata, S. Yamanaka Preparation and electrochemical properties of layered lithium-cobalt-manganese oxides *Solid State Ionics*, 118, 117-120 (1999).
16. M. Onikata, M. Kondo, N. Hayashi and S. Yamanaka Complex Formation of Homoionic Montmorillonites with Propylene Carbonate and Osmotic Swelling in Aqueous Electrolyte Solutions *Clays Clay Minerals*, 47 (5), 672-677 (1999).



17. M. Onikata, M. Kondo, and S. Yamanaka Swelling of Formamide Montmorillonite Complex in Polar Liquids *Clays Clay Miner.*, 47 (5), 678-681 (1999).
18. M. Yasukawa and S. Yamanaka High Pressure Synthesis of Alkali Metal Doped C<sub>60</sub> Polymers *Fullerene Sci. Tech.*, 7, 795-806 (1999).
19. S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji Superconductivity in Electron-doped Layered Metal Nitrides. "Advances in Superconductivity XI (ISS '98)", N. Koshizuka, S. Tajima eds., Springer-Verlag, p.353-358 (1999).
20. S. Shamoto, K. Iizawa, T. Kato, M. Yamada, S. Yamanaka, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, and T. Kajitani Hydrogen in  $\beta$ -ZrNCl, *J. Phys. Chem. Solid*, 60, 1511-1513 (1999).
21. K. Inumaru, Okubo, T. Fujii, and S. Yamanaka Effect of Vapor Adsorption on the Photoelectron Emission from Gold in Ambient Atmosphere, *Chem. Lett.*, 741-742 (1999).
22. Z.-L. Xu, K. Kunii, H. Fukuoka, and S. Yamanaka Protective Oxidation of a Layer Structured Manganese Titanate, Rb<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(x=0.75), in Acidic Solutions, *Chem. Lett.*, 927-928 (1999).
23. M. Onikata, K. Fujita, M. Kondo, and S. Yamanaka Complex Formation of Homoionic Montmorillonites with Propylene Carbonate and Osmotic Swelling in Aqueous Electrolyte Solutions *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 341, 345-350 (2000)
24. M. Yasukawa and S. Yamanaka High Pressure Synthesis of Alkali Metal Intercalated C<sub>60</sub> Polymers *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 340, 683-688 (2000)
25. Y. Nozue, G. Hosaka, E. Enishi, and S. Yamanaka Optical Reflection Spectra of Silicon Clathrate Compounds Ba<sub>8</sub>Ag<sub>x</sub>Si<sub>46-x</sub> *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 341, 509-514 (2000)
26. Y. Maniwa, H. Sakamoto, H. Tou, Y. Aoki, H. Sato, F. Shimizu, H. Kawaji, and S. Yamanaka NMR Studies of Silicon Clathrate Compounds *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 341, 497-502 (2000)
27. S. Yamanaka, E. Enishi, T. Yasukawa, and H. Fukuoka High-Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Superconductor, Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> *Inorg. Chem.*, 39, 56-58 (2000)
28. H. Fukuoka, T. Isami, and S. Yamanaka Crystal Structure of a Layered Perovskite Niobate KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> *J. Solid State Chem.*, 151, 40-45 (2000)
29. I.M. Gat, Y. Fudamoto, A. Kinkhabwala, M.I. Larkin, G.M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y.J. Uemura, K.M. Kojima, E. Enishi, and S. Yamanaka Muon spin relaxation measurements of magnetic-field penetration depth in Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> *Physica B*, 289-290, 385-388 (2000)
30. Y.J. Uemura, Y. Fudamoto, I.M. Gat, M.I. Larkin, G.M. Luke, J. Merrin, K.M. Kojima, K. Itoh, S. Yamanaka, R.H. Heffner, and D.E. MacLaughlin  $\mu$  SR Studies of Intercalated HfNCl Superconductors *Physica B*, 289-290, 389-392 (2000)
31. S. Yamanaka, K. Itoh, H. Fukuoka, and M. Yasukawa High Pressure Synthesis of the Polymorph of Layer Structured Compounds MNX (M=Zr, Hf; X=Cl, Br, I) *Inorg. Chem.*, 39, 806-809 (2000)
32. H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Abe, K. Yoza, and L. Haming Preparation and Structure of a New Germanium Clathrate Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> *J. Solid State Chem.*, 151, 117-121 (2000)
33. K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh, S. Shibagaki, A. Shintani, and S. Yamanaka Electronic Structures of Na<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> and Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> *Phys. Rev. B*, 61, 9859-9862 (2000)

34. K. Inumaru, T. Ohara, and S. Yamanaka Pulsed Laser Deposition of Epitaxial Titanium Nitride on  $MgO(001)$  Monitored by RHEED Oscillation *Appl. Surface Sci.*, 158, 375-377 (2000)
35. H. Fukuoka, K. Ueno, and S. Yamanaka High Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Compound  $Ba_{24}Si_{100}$  under High Pressure *J. Organometal.*, 611, 543-546 (2000)
36. S. Shamoto, K. Iizawa, T. Koiwasaki, M. Yasukawa, S. Yamanaka, O. Petrenko, S.M. Benningtonc, H. Yoshida, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Ono, Y. Miyazaki, and xxxx T. Kajitani Pressure Effect and Neutron Scattering Study on  $A_xHfNCl$  (A; Alkali Metals and Organic Molecules) *Physica C*, 341-348, 747-748 (2000)
37. S. Yamanaka, K. Hotehama, T. Koiwasaki, H. Kawaji, H. Fukuoka, S. Shamoto, and T. Kajitani Substitution and cointercalation effects on superconducting electron-doped layer structured metal nitride halides *Physica C*, 341-348, 699-702 (2000)
38. H. Tou, D. Omata, Y. Maniwa, K. Itoh, and S. Yamanaka NMR studies of layered superconductor  $Li_{0.48}(THF)_yHfNCl$  *Physica C*, 341-348, 2139-2140 (2000)
39. H. Sakamoto, H. Tou, H. Ishii, Y. Maniwa, E.A. Reny, and S. Yamanaka NMR studies of superconducting  $Ba_8Ag_xSi_{46-x}(x=0\sim 6)$  *Physica C*, 341-348, 2135-2136 (2000)
40. K. Inumaru, J. Kiyoto, and S. Yamanaka Molecular selective adsorption of nonylphenol in aqueous solution by organo-functionalized mesoporous silica *Chem. Commun.* 903-904 (2000)
41. K. Inumaru, Y. Ohubo, T. Fujii, and S. Yamanaka Effects of Organic Vapour Adsorption on the Photoelectron Emission from Au thin films in Atmospheric Air *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 3681-3685 (2000)
42. T. Kawaguchi, K. Tanigaki, and M. Yasukawa Silicon clathrate with f-electron system *Phys. Rev. Lett.* 85, 3189-3192 (2000)
43. T. Kawaguchi, K. Tanigaki, and M. Yasukawa Ferromagnetism in Germanium Clathrate- $Ba_8Mn_2Ge_{44}$  *Appl. Phys. Lett.* 77, 3438-3440 (2000)
44. E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, and M. Pouchard High pressure synthesis of an iodine doped silicon clathrate compound *Chem. Commun.* 2505-2506 (2000)
45. H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka Evidence for Quasi-Two- Dimensional Superconductivity in Electron-Doped Layered Hafnium Nitride  $Li_{0.48}(THF)_yHfNCl$  *Phys. Rev. B*, 63, 20508/1-4 (2000)
46. Z.-L. Xu and S. Yamanaka Mechanism of Silica-pillar formation mechanism in layer structured manganese titanate *J. Porous Mater.* 8, 91-97 (2001)
47. Z.-L. Xu, K. Inumaru, and S. Yamanaka Catalytic Properties of Metal Loaded Silica-Pillared Manganese Titanate for CO Oxidation *Appl. Catalysis A*, 210, 217-224 (2001)
48. H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka Unconventional Superconductivity in Electron-doped Layered Hafnium Nitride  $Li_{0.48}(THF)_yHfNCl$  *Phys. Rev. Lett.*, 86 (25), 5775-5778 (2001)
49. A. Kitano, K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh,, A. Shintani, H. Fukuoka, S. Yamanaka, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata Structural properties and thermodynamic stability of Ba-doped silicon type-I clathrates synthesized under high pressures *Phys. Rev. B*, 64, 045206-1-9 (2001)

50. M. Yasukawa and S. Yamanaka Synthesis of  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$  ( $x=1-28$ ) fullerides under high-pressure and high-temperature conditions and their electrical properties *Chem. Phys. Lett.*, 341, 467-475 (2001)
51. X. Chen, Takeshi Koiwasaki, and Shoji Yamanaka High-pressure synthesis and Crystal structures of  $\beta$ -MNCl ( $M=\text{Zr}$  and Hf) *J. Solid State Chem.* 159, 80-86 (2001)
52. H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka Evidence for Quasi-Two-Dimensional Superconductivity in Electron-Doped Layered Hafnium Nitride  $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_y\text{HfNCl}$  *Phys. Rev. B*, 63, 20508/1-4 (2001).
53. H. Tou, Y. Maniwa, K. Itoh, S. Yamanaka Magnetic properties of the layered superconductor  $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_y\text{HfNCl}$  with  $T_c \sim 26$  K *J. Magn. Magn. Mater.*, 226, 330-332 (2001).
54. Y. Maniwa, H. Ikejiri, H. Tou, M. Yasukawa, S. Yamanaka NMR of Li-doped  $\text{C}_{60}$  polymer, *Synthetic Met.*, 121, 1105-1106 (2001).
55. W. Liu, S. Yamanaka, M. Shiotani, J. Michalik, A. Lund Structure and dynamics of triethylamine and tripropylamine radical cations generated in  $\text{AlPO}_{4.5}$  by ionizing radiation: an EPR and MO study *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1611-1616 (2001).
56. T. Yokoya, A. Fukushima, K. Kobayashi, S. Shin, K. Moriguchi, S. Shintani, H. Fukuoka, and S. Yamanaka Electronic structure and superconducting gap of silicon clathrate  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  studied with ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy *Phys. Rev. B*, 64, 172504/1-4 (2001).
57. K. Inumaru, H. Okamoto, and S. Yamanaka Preparation of superconducting Epitaxial Thin Films of Transition Metal Nitrides on Silicon Wafers by Molecular Beam Epitaxy *J. Crystal Growth*, in press (2001).
58. X. Chen, H. Fukuoka, and S. Yamanaka High-Pressure Synthesis and Crystal Structures of  $\beta$ -MNX ( $M=\text{Zr}$ , Hf;  $X=\text{Br}$ , I) *J. Solid State Chem.*, 163, 77-83 (2002).
59. S. Yamanaka, M. Tagawa, and H. Fukuoka Superconductivity of Layer Structured TiNCl Intercalated with Pyridine Molecular Crystals and Liquid Crystals, in press (2001).
60. X. Chen, K. Sako, S. Yamanaka First single crystal X-ray structural refinement of the rhombohedral  $\text{C}_{60}$  polymer *Chem. Phys. Lett.*, in press (2002).
61. H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, S. Yamanaka Dc-magnetization and  $^1\text{H}$ -NMR studies of layered superconductor  $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_{0.3}\text{HfNCl}$  *Physica B*, in press (2001).
62. K. Kunii, S. Yamanaka Template-free synthesis and adsorption properties of  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  *Microporous Mesoporous Materials*, 50, 181-185 (2001).
63. E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, M. Pouchard High pressure synthesis at the origin of new developments in silicon clathrate physical-chemistry, *Physica E*, in press (2002).
64. X. Chen, S. Yamanaka High-Pressure Synthesis and Crystal Structures of  $\beta$ -MNX ( $M=\text{Zr}$ , Hf;  $X=\text{Cl}$ , Br, I) *Physica E*, in press (2002).
65. L. Zhu, M. Ohashi, and S. Yamanaka Preparation of TiN fine powders using ammonium chloride *Mater. Res. Bull.* in press (2002).
66. Kunii and S. Yamanaka Template-free synthesis of  $\text{AlPO}_4\text{-H}_1$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$  with Microwave heating, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press. (2002)
67. S. Miguel, P. Melion, X. Blase, E. Reny, S. Yamanaka, J.P. Itie Endohedrally doped silicon clathrates: a covalent bonding more stable than diamond, *Phys. Rev. B*, 65, 054109/1-4 (2002).

## 光物性グループ

1. Toru Fujita, Yoshihiro Sato, Tetsuya Kuitani, Teruya Ishihara Tunable polariton absorption of distributed feedback microcavities at room temperature *Phys. Rev. B*, 57, 12428-12434 (1998)
2. T. Fujita and T. Ishihara Directionally Enhanced Photoluminescence from Distributed Feedback Cavity Polaritons *J. Phys. Soc. Jpn*, 68, 2918-2921 (1999)
3. M. Hirasawa and T. Ishihara Exciton-Exciton Interaction through Barrier Layer. *J. Luminescence*, 87-89, 195-197 (2000)
4. T. Fukumoto, M. Kajita, H. Fujimoto, M. Hirasawa and T. Ishihara Two-photon Absorption and Hydrostatic Pressure Effect on Exciton States in One-Dimensional Crystal  $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ . *J. Luminescence*, 87-89, 497-499 (2000)
5. T. Fujita, H. Nakashima, M. Hirasawa, and T. Ishihara Ultrafast Photoluminescence from  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ . *J. Luminescence*, 87-89, 847-849 (2000)
6. Suryadi, H. Ohyama, T. Ishihara, Y. Kadoya and M. Yamanishi Beat Structure in Spectrally Resolved Four-Wave Mixing Under Crosslinear Polarization in GaAs Quantum Wells. *Physica*, E7, 572-575 (2000)
7. M. Hirasawa and T. Ishihara Exciton Lifetime in Quantum Well with Vicinal High-Density Excitons. *Physica*, E7, 600-603 (2000)
8. T. Fujita, T. Kitabayashi, A. Seki, M. Hirasawa, and T. Ishihara Optical Properties of Asymmetric Photonic Crystals *Physica*, E7, 681-685 (2000)
9. Suryadi, T. Ishihara, Y. Kadoya and M. Yamanishi Beating structures on the spectrally resolved four-wave mixing: Polarization dependence. *J. Phys. Soc. Japan*. 69, 2349-2353 (2000)
10. T. Fujita, H. Nakashima and T. Ishihara Radiative Lifetime of Exciton Polaritons in Distributed Feedback Cavity *Phys. Stat. Sol (b)*, 221, 147-149 (2000)
11. Masakazu Kajita, Makoto Shimizu, Arup Neogi and Teruya Ishihara Ultrafast Photo-Induced Absorption Change in Inorganic-Organic Multiple Quantum Well Compound *International Conference of Excitonic Processes in Condensed Matter, EXCON2000, Osaka, Japan, Special issue for Yamada Book* (2000)
12. L. Yablonskii, E.A. Muljarov, N.A. Gippus, S.G. Tikhodeev, Tohru FUJITA, and Teruya ISHIHARA Polariton effect in Distributed Feedback Microcavities *J. Phys. Soc. Jpn*. 70, 4, 1137-1144 (2001)
13. Teruya Ishihara Photonic crystal slab with exciton resonance: A novel field of nanotechnology *RIKEN Review 37: Focused on Nanotechnology in RIKEN I*, 38-42 (2001)
14. Makoto Shimizu and Teruya Ishihara Subpicosecond pump-probe spectroscopy on excitons in an inorganic-organic layered nanostructure,  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$  *RIKEN Review 38: Focused on Nanotechnology in RIKEN II*, 40-43 (2001)
15. Kazuki Koshino and Teruya Ishihara Size dependence of second-order nonlinear optical response due to mesoscopic breakdown of inversion symmetry *RIKEN Review 38: Focused on Nanotechnology in RIKEN II*, 44-48 (2001)
16. T. Ishihara, T. Fujita, A. Seki and H. Nakashima Optical properties of,  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$  film on grating substrates. *Mol. Cryst. and Liq. Crystal*, 371, 167-170 (2001).
17. R. Shimada, A.L. Yablonskii, S.G. Tikhodeev and T. Ishihara Transmission Properties of Two-dimensional Photonic Crystal Slab with an Excitonic Resonance *IEEE J. Quantum*

Electronics (2002) in printing.

18. H. Otani and T. Ogawa Fermi-edge singularity of the Tomonaga-Luttinger liquids with spin-split Fermi points *Phys. Rev. B* 53, 4684-4698 (1996)
19. Y. Kanemitsu and T. Ogawa: Nonexponential decay of visible photoluminescence from porous silicon: Exciton localization and hopping *Surface Rev. Lett.* 3, 1163-1166 (1996)
20. H. Otani and T. Ogawa Fermi-edge singularity in one-dimensional electron systems with long-range Coulomb interactions *Phys. Rev. B* 54, 4540-4551 (1996)
21. T. Ogawa and H. Otani Fermi-edge singularity of the Tomonaga-Luttinger liquids in a magnetic field *Surf. Sci.* 361/362, 476-480 (1996)
22. T. Ogawa and N. Nagaosa Mean-field theory of photoinduced structural phase transitions in *Relaxations of Excited States and Photo-Induced Structural Phase Transitions* ed. by K. Nasu, Springer Series in Solid-State Sciences 124 (Springer-Verlag, Berlin, 1997), p.45-52. (1997)
23. N. Hatakenaka and T. Ogawa Quantum nondemolition measurement of the photon number in a Josephson-junction cavity *J. Low Temp. Phys.* 106, 515-520 (1997)
24. T. Maki, T. Ogawa, and N. Hatakenaka Generation of nonclassical photons in a Josephson-junction cavity *Quantum Communication, Computing, and Measurement* ed. by O. Hirota, A.S. Holevo, and C.M. Caves (Plenum Publishing, 1997), 473-481 (1997)
25. T. Ogawa Spectral singularities in one-dimensional electron liquids *Materials Sci. Eng.* B48, 131-138 (1997)
26. T. Ogawa Excitons in one-dimensional structures *Nonlinear Opt.* 18, 181-188 (1997)
27. T. Fukuo, T. Ogawa, and K. Nakamura Control of quantized photon states with external dc bias in semiconductor superlattices *Phys. Rev. A* 57, 1367-1370 (1998)
28. T. Fukuo and T. Ogawa Control of quantized photon states with cascade phase conjugators by modulation pumping *Phys. Rev. A* 57, 2105-2112 (1998)
29. K. Koshino and T. Ogawa Domino effects in photoinduced structural change in one-dimensional systems *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 2174-2177 (1998)
30. T. Ogawa Optical detection of critical exponents in the Tomonaga-Luttinger liquid *Physica B* 249, 185-190 (1998)
31. T. Fukuo, T. Ogawa, and K. Nakamura Jaynes-Cummings model under continuous measurement: Weak chaos in a quantum system induced by unitarity collapse *Phys. Rev. A* 58, 3293-3302 (1998)
32. K. Koshino and T. Ogawa Photoinduced nucleation theory in one-dimensional systems *Phys. Rev. B* 58, 14804-14811 (1998)
33. K. Koshino and T. Ogawa Crossover between the adiabatic and diabatic limits in photoinduced cooperative structural changes *J. Korean Phys. Soc.* 34, S21-S24 (1999)
34. K. Koshino and T. Ogawa Role of long-range interaction in photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, 2164-2167 (1999)
35. K. Koshino and T. Ogawa Stochastic and deterministic domino processes in photo-induced structural changes *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1915-1919 (1999)
36. V.V. Mykhaylovskyy, V.I. Sugakov, K. Koshino, and T. Ogawa Accelerated motion of photoinduced phase boundary in one-dimensional systems *Solid State Commun.* 113, 321-326 (1999)

37. Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes *Phys. Rev. Lett.* 84, 3181-3184 (2000)
38. K. Koshino and T. Ogawa Electronic phase conversion by photoinduction of excitations *Phys. Rev.* B61, 12101-12111 (2000)
39. S. Okumura and T. Ogawa Bosonized Hamiltonian for excitonic  $\chi^{\{3\}}$  responses in semiconductors *J. Lumin.* 87-89, 238-240 (2000)
40. K. Koshino and T. Ogawa Theory of the photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes *J. Lumin.* 87-89, 642-645 (2000)
41. T. Ogawa Electron-hole and exciton systems in low dimensions In *Physics and Applications of Semiconductor Quantum Structures* ed. by T. Yao and J.-C. Woo (IOP Publishing, Bristol, 2001), 219-252. (2001)
42. T. Ogawa Theory of domino processes in photoinduced cooperative phenomena *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 361, 199-207 (2001)
43. T. Ogawa Domino mechanisms in photoinduced phase transitions *Phase Transitions* (in print).
44. K. Koshino and T. Ogawa Theoretical study on the photoinduced dynamics in a multistable electronic system *Int. J. Mod. Phys. B* (in print).
45. T. Ogawa and S. Okumura Bosonization of two-fermion composites with an arbitrary internal motion: Application to correlated 1s exciton systems *Int. J. Mod. Phys. B* (in print)
46. V.V. Mykhaylovskyy, T. Ogawa, and V.I. Sugakov New domino mechanism of photoinduced phase transitions in one-dimensional systems: Effect of lattice oscillations in an excited electronic state *Ukrainian Physics Journal* (in print)
47. A. Ishikawa, T. Ogawa, and V.I. Sugakov: Dynamics of spinodal decomposition in finite-lifetime systems *Phys. Rev. B* (in print)
48. A.V. Nazarenko, T. Ogawa, and V.I. Sugakov Nonequilibrium effects on condensation of excitons *Phys. Stat. Sol. (b)* (in print)
49. 小川哲生 低次元半導体における励起子系と電子-正孔系 応用物理 68, 122-132 (1999)
50. 越野和樹、小川哲生 光による電子相転移の制御 日本物理学会誌 55, 861-863 (2000)

(2) 特許出願 (国内 7件、海外 0件)

1. 名称 : シリコンクラスレート化合物とその製造方法  
 発明者 : 山中昭司、エドワード・エー・レニー  
 出願日 : 1999年10月19日  
 出願番号 : 特願平 11-296342号
2. 名称 : 結晶材料およびその製造方法  
 発明者 : 山中昭司、犬丸 啓、宗藤伸治、森口晃治、柴垣茂樹  
 出願日 : 2000年9月7日  
 出願番号 : 特願 2000-271352

3. 名称 : 窒化物単結晶とその製造方法  
発明者 : 山中昭司、陳学安  
出願日 : 2000年10月13日  
出願番号 : 特願2000-313480
4. 名称 : シリコン結晶材料およびその製造方法ならびに積層体  
発明者 : 山中昭司、時永雄介、森口晃治、亀井一人  
出願日 : 2000年12月27日  
出願番号 : 特願2000-397352
5. 名称 : 多孔質体及びその製造方法  
発明者 : 山中昭司、佐々木俊之  
出願日 : 2001年1月29日  
出願番号 : 特願2001-19740
6. 名称 : 励起子ポラリトン光スイッチ  
発明者 : 石原照也  
出願日 : 2000年8月18日  
出願番号 : 特願2000-248164
7. 名称 : 非対称分極率分布周期配列型光第二高調波発生装置  
発明者 : 石原照也  
出願日 : 2000年9月26日  
出願番号 : 特願2000-292422

(3) 新聞報道、受賞等

① 新聞報道

- ・1998年9月30日、読売新聞「超伝導現象」
- ・1998年4月20日、Chem. Eng. News

“Hafnium beats zirconium in layered nitride superconductors”

② 受賞

応用物理学会講演奨励賞受賞

藤田 澄、北林和大、石原照也

分布帰還型微小共振器中層状ペロブスカイト半導体薄膜におけるポラリトン効果

第59回応用物理学会学術講演会、東広島市、1998年9月17日