

平成18年度 学術創成研究費 研究進捗状況報告書 (中間評価用)

平成18年3月31日現在

ふりがな	ほその ひでお		所属研究機関・ 部局・職	東京工業大学・ フロンティア創造共同研究センター・ 教授				
研究代表者 氏名	細野 秀雄							
研究課題名 (英訳名)	ナノ構造と活性アニオンを利用した透明酸化物の機能開拓 (Function cultivation in abundant oxides utilizing nano-structure and active anion species)							
研究経費 (千円未満切捨) <small>平成16,17年度使用内訳 は支出額、平成18年度以 降の交付額は内約額、使用 内訳は支出予定額を記入</small>	年度	研究経費(千円)		使用内訳(千円) <平成18年度以降は支出予定額>				
		交付額	支出額	設備備品費	消耗品費	旅費	謝金等	その他
	平成16年度	76,600	76,600	57,356	12,879	0	6,365	0
	平成17年度	80,200	80,200	49,997	9,279	1,108	18,316	1,500
	平成18年度	87,200	-	45,000	11,700	4,000	25,000	1,500
	平成19年度	85,000	-	25,000	22,500	4,000	32,000	1,500
	平成20年度	90,000	-	10,000	34,500	4,000	40,000	1,500
	総計	419,000						
研究組織 (研究代表者及び研究分担者)								
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担 (研究実施計画に対する分担事項)					
細野 秀雄	東京工業大学・ フロンティア創造共同 研究センター・教授	無機材料科 学、磁気共鳴	総括、C12A7 エレクトライドの大量合成法の探索、包接活性 アニオンの状態の検討、C12A7 以外のホスト物質の検討					
平山 博之	東京工業大学・大学院総 合理工学研究科・助教授	界面、表面物 性、結晶工学	12A7 エレクトライドの表面電子状態の STM 観察					
神谷 利夫	東京工業大学・応用セラ ミックス研究所・助教授	電子デバイ ス、計算材料 学	C12A7:e ⁻ を使った冷電子放出源ならびに電界効果デバイ スの試作、C12A7 の分子動力学シミュレーション					
柳 博	東京工業大学・応用セラ ミックス研究所・助手	光電子分光、 薄膜合成	C12A7:e ⁻ の光電子分光による電子状態の実験的解明 UPS によるエレクトライドの電子構造の測定及び有機 EL の電子注入電極としての検討					
田中 功	山梨大学・大学院医学 工学総合研究部・教授	単結晶育成、 結晶工学	FZ 法による C12A7 のバルク単結晶の育成					
アレクサンド ラ・シュルガー	ロンドン大学 UCL 教授	化学物理、電 子状態計算	海外共同研究者 C12A7:e ⁻ の電子状態の計算					
川路 均	東京工業大学・応用セラ ミックス研究所・助教授	物理化学、精 密熱測定	C12A7 およびエレクトライドの低温熱物性の測定 及び解析					
林 克郎	東京工業大学・フロンテ ィア創造共同研究セン ター・助教授	固体化学、無 機電子材料	H ⁺ /O ⁻ 包接 C12A7 の機能探索 (有機反応以外)					
竹内 大介	東京工業大学・資源化学研 究所・助教授	有機金属化 学、高分子合 成	C12A7 エレクトライドの有機化学反応への応用 (H18 年度より参画)					
蔵重 和央	日立化成工業(株)総合研 究所専任研究員	光学結晶	CZ 法による C12A7 大型単結晶育成 (H18 年度より参画)					
計 10 名								

当初の研究目的 (交付申請書に記載した研究目的簡潔に記入してください。)

深刻化しつつある資源・環境問題という厳しい制約下での、これからの材料研究には、「ありふれた元素だけを用いて、新しい機能を実現する」という方向(ユビキタス元素戦略)が望まれている。これを具体的な研究として実現することを研究の大目標としている。

石灰やアルミナなどの透明な酸化物は、クラーク数のトップ10以内のありふれた元素から構成されており、資源的に豊富であり、かつ環境調和性に優れている。よって、これまで陶磁器、ガラス、セメントなどの伝統的な窯業製品の原料として大量に使われている。しかしながら、これらの物質群には機能材料としての展開は皆無にちかい状況であった。

これまで多くの電子機能が発見されてきた遷移金属酸化物の機能探索は、もっぱら金属カチオンを巧く選択することで行なわれてきた。ありふれた酸化物は非遷移金属ではなく、軽金属から構成されていることから、全く異なったアプローチが必要であると考ええる。そこで、本研究では、酸化物の特徴である多様な結晶構造の中に内包されている、ケージなどの低次元のナノ構造を巧く利用し、通常の条件下では不安定な活性アニオン種を安定化させ、これによって、光、電子、および化学機能の発現を狙うというアプローチを採用する。

具体的には、ナノサイズのケージ構造から結晶が構成される $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) を舞台とし、 O^- , H^- , 金属のアニオン、電子などをケージ中に包接させることによるアプローチと C12A7 以外の活性アニオンを生成できる特異的なナノ構造を有する物質の探索によって、機能発現とそのメカニズムの解明を行なうことで、ユビキタス元素戦略のマイルストーンとなる独創的かつ応用上もインパクトがある研究成果を創出することを目的とする。

これまでの研究経過

1. 本研究は、学術創成研究費の趣旨の3つの観点のうち、どの観点到に主眼を置いて研究を行っているかについてお書きください。
2. 研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、研究組織内の連携状況を含め、具体的に記入してください。

1. 本研究は、「創造的・革新的・学術的学問領域の創成」に主眼を置くものである。
2. 研究進捗状況

サブナノメートルサイズのケージから構成される C12A7 結晶を対象に、そのケージ中に包接されている酸素イオンを他の活性アニオンで置換することで、機能発現を狙った物性測定と解析を行なった。図1にこの2年間で得られた主な成果をまとめる。

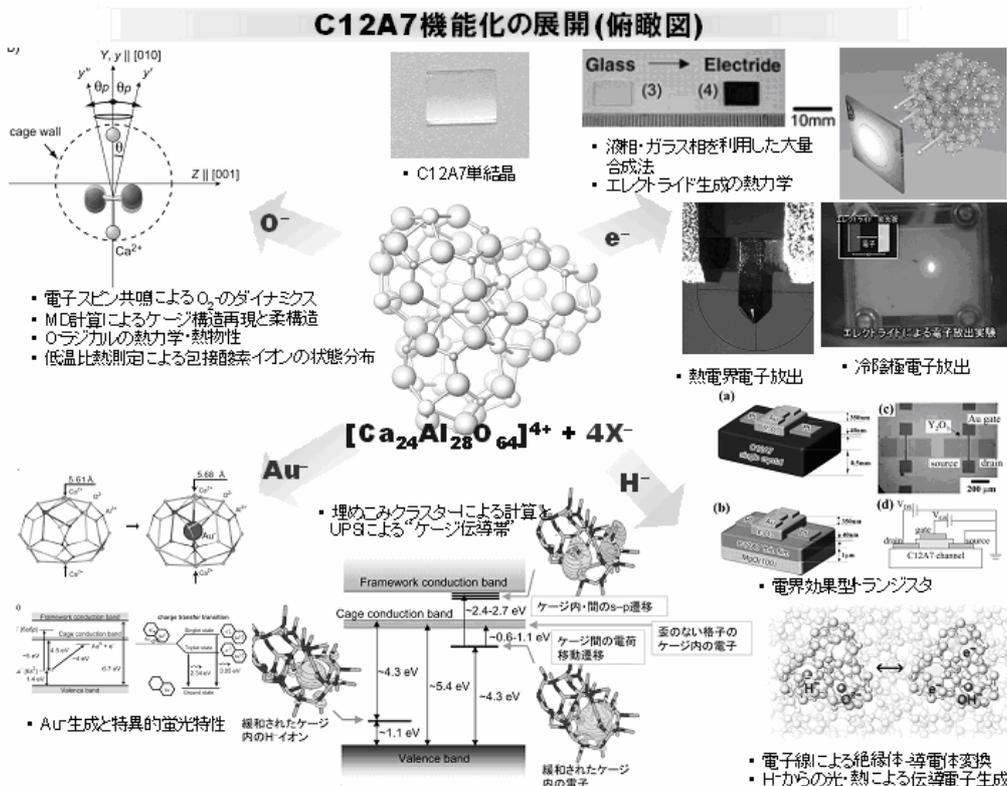


図1. 主な研究成果のまとめ

以下にその概要を活性アニオン種ごとに記す。

これまでの研究経過 つづき

1. **電子包接 C12A7 (C12A7 エレクトライド)** [参画研究者:細野、平山、神谷、柳、田中、Shluger]
 - メルトを用いた簡便で効率的な合成法の考案[業績 20,21,26]
 - 説明は - 1 を参照。
 - 優れた電界・熱電界電子放出特性の確認[5,10]
 - 説明は - 3 を参照
 - 電界効果トランジスタの試作[13]
 - エレクトライドの単結晶と薄膜を活性層とするデプレッション型 TFT を試作し動作確認をした。
 - イオン注入プロセスを利用した薄膜の作成[16]
 - Ar⁺を600 でイオン注入すると、ケージ中の酸素イオン(O²⁻)を弾き出し生じ、エレクトライド薄膜が合成できた。1000dpa までイオン照射を行なってもアモルファス化は観測されず、フリーO²⁻イオンが選択的にキックアウトされ、電子を10²⁰cm⁻³程度含有する数Scm⁻¹の導電性薄膜が得られた
 - 熱力学的安定性の定量的評価[15]
 - 溶解熱測定により C12A7 エレクトライドの生成エンタルピーを求め、O²⁻包接試料よりも350KJ(mole)⁻¹だけ不安定なことがわかった。これにより還元力の目安がついた。
 - THz 時間分解分光による電子伝導機構の検討[6]
 - 電子濃度が10¹⁹cm⁻³の試料を用い、0.2-1.8THz 領域で Mott VRH に起因するキャリアの吸収を観測した。
 - ケージ伝導帯の存在の証明 [5,11,19]
 - 説明は - 4 を参照
 - STM による表面電子状態の観察[口頭発表1]
 - 超高真空下でへき開した単結晶の表面の STM 観察を行い、STS 測定からフェルミ準位(ケージ伝導帯)からフレームワーク伝導帯の底までのエネルギーが~2eV と求まった。
 - UPS による電子状態と仕事関数の測定[5,10]
 - ケージ伝導帯がフレームワーク伝導帯の下端から~2eV の位置に存在することがわかった。清浄表面の仕事関数は~3.5V であり、電子放出実験から求めた値(~0.5V)と大きく異なっていることから、通常の表面には電子濃度の低い層が生成され、バンドのアップベンディングが生じていることが示唆された。
 - 2. **H⁺イオン包接 C12A7**[細野、神谷、林、Shluger, 田中]
 - 電子線誘起絶縁体 - 導電体変換の発見[8]
 - 説明は - 2 を参照
 - H⁺の熱イオン化による伝導キャリア生成[12,23]
 - 水素雰囲気中、600 以上ではケージ中の H⁺が熱イオン化し、電子伝導が支配的になることを見出した。
 - 紫外線誘起絶縁体-導電体変換の機能解明[9,12,14]
 - ケージ中の H⁺の光イオン化で生じた H⁰は、室温付近ではさらに電子を放出し、電子のダブルドナーとして働くことを、実験(ESR)と計算から明らかにした。
 - 3. **O⁰、O₂⁻包接 C12A7**[細野、川路、神谷、田中、林]
 - O₂⁻のケージ中のダイナミクスの解明[1]
 - ケージ中に O₂⁻が包接されていることを¹⁷O で置換した単結晶試料を用いて、パルス ESR - ESEEM 法を駆使することで、20K 以上ではラジカルの束縛回転が励起されるなどの詳細なダイナミクスを明らかにした。
 - O⁰ + O₂⁻の生成機構の解明[1,2]
 - 17O2 ガス中での単結晶の熱処理で O₂⁻(ケージ)+O₂(雰囲気)=O⁰(ケージ)+O₂⁻(ケージ)という機構で、両者が1:1で生成することを明らかにした。
 - MD シミュレーションによるケージ構造の再現[11,19]
 - 古典 MD 法で C12A7 のケージが再現できること、そして、アニオンを包接するとケージが大きく歪むことがわかった。
 - フリー酸素イオンの存在状態[22,24]
 - 低温比熱の測定から、ケージ中に包接された酸素イオンの状態には分布があることが示唆され、計算の結果と合致した。
 - メタンの部分酸化による syn ガス(CO+H₂)生成[3]
 - Ni 担持により、500 という低温で syngas 生成反応が生じることを見出した。
 - FZ 法による C12A7 単結晶の育成[27]
 - 酸素ガスの微塵泡の含有が問題であったが、3T の強磁場下で育成することでこれを解決した。この単結晶は、活性酸素だけでなく、H⁺や電子を包接した試料の出発物質としても用いた。
 - 4. **Au⁻包接 C12A7**[25]
 - 高温での Au のイオン注入で生成することを見出し、その生成温度域とドーズ量を決めた。生成した Au⁻の蛍光は、アルカリハライド中など従前報告されているものと、発光波長、および寿命が大きく異なり、C12A7 に固有ケージ伝導帯を考慮したモデルによって説明できた。

特記事項

これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入するとともに、推薦者の期待がどの程度達成されつつあるかについて記入してください。

1. C12A7 エレクトライドの簡便で効率的合成法の考案

本研究者らは、室温・空气中で安定なエレクトライドを C12A7 を使って初めて実現し、200年に Science 誌に報告した。しかしながら、その合成には単結晶の C12A7 と金属カルシウムによる長時間 (0.3mm 厚で 10 日間) の化学処理を必要とし、その応用を図る上でも、効率的な大量合成プロセスが不可欠と考え、これに注力した。その結果、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムの粉末を出発原料として、炭素坩堝を用い 1550 で加熱し熔融後、還元雰囲気下で冷却し固化、あるいは、メルトを急冷し一旦ガラス化後、酸素フリーの雰囲気下で再加熱することにより、数 Scm^{-1} の導電率を示すエレクトライドを合成できることを見出した。このプロセスによって、数時間という短時間でかつ汎用の粉末原料から、大量にかつ自在な形状のエレクトライドの合成が可能となった。本プロセスは 3 件の特許申請後、J.Amer.Chem.Soc.の速報として掲載され、毎日新聞(朝刊)などでニュースとして取り上げられた。C12A7 のメルトの固化やガラスの結晶化の研究は、基礎研究にとどまらず、工業的にも使われているため、この合成法は驚きをもって受け止められた。

2. C12A7 : H-の電子誘起による絶縁体 - 電子導電体変換の発見

水素アニオンを包接した C12A7 が紫外光に感応して、絶縁体から 0.3Scm^{-1} の導電性をもつ電子導電体に転換することは 2002 年に報告していたが、紫外線では興味深い電子物性が期待されるナノ領域を導電パターン化することは不可能であった。今回、電子線の照射で高い効率(25kV の電子あたり 30 個)で伝導キャリアを生成できることがわかった。この発見によって、電子線リソグラフィを用いれば、単電子トランジスタなどのナノデバイスの作成が射程に入ってきた。

3. C12A7 エレクトライドの優れた電界・熱電界電子放出特性の発見

1983 年に J.Dye によって発表されたエレクトライドに対して、最も期待された特性の一つが優れた電子放特性である。ところが、これまで熱的に安定なエレクトライドが実現していないため、その真偽は不明であった。本研究では、C12A7 エレクトライドが、酸素フリーの雰囲気下では室温から 1,300 程度まで安定であることがわかったので、室温における電界電子放出、および高温における熱電界放出特性を測定した結果、良好な特性を有することがわかった。測定から求めた仕事関数は $\sim 0.5\text{V}$ とこれまで報告された中で最も小さな値であった。実際に電子顕微鏡などの電子放出源として使われている LaB₆ と同じ形状に加工して熱電界電子放出特性を調べたところ、900 という低温でも LaB₆ (動作温度 ~ 1700) と同程度の電流が得られた。

4. C12A7 のナノ構造が創り出す特異的電子状態 (ケージ伝導帯の存在)

サブナノメートルサイズの正の電荷を帯びたケージが面を共有して 3 次元的に連結した C12A7 の結晶構造は、CaO、Al₂O₃ やこれらの 2 成分系の化合物にはみられない電子の導電パスを形成する。すなわち、ケージの壁を構成する Ca²⁺の空の 5s 軌道から主になる伝導帯の底から、約 2eV も低い位置にケージがつくる伝導帯(“ケージ伝導帯”と命名)が存在することを、実験(光電子分光や光学測定)と計算(埋め込みクラスターモデル)によって明らかにした。この“ケージ伝導帯”が存在するので、電子を何らかの方法で注入できれば、容易に電子伝導体化するのである。ナノ空間の特殊性はこれまでいろいろ見出されてきたが、このように新たに電子キャリアが安定に存在するようなレベルに、伝導帯を形成することという知見は報告されていない。「ユビキタス元素戦略」を推進する上での有効なコンセプトになるのではないかと考えている。

以上のこれまで 2 年間の成果は、斬新なアプローチにより、ありふれた元素から成る透明酸化物の機能材料としてのフロンティアの開拓を期待する推薦者(日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会)の期待に 80%程度応えるものと考えている。

研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（投稿中の論文を記入する場合は、掲載が決定しているものに限ります。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）及び国際会議、学会等における発表状況について、2頁以内に記入してください。

1. S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono: Superoxide Ion Encaged in Nanoporous Crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Studied by Continuous Wave and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18557-18568, (2004).
2. K. Hayashi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono: Effect of stability and diffusivity of extra-framework oxygen species on the formation of oxygen radicals in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Solid State Ionics*, **173**, 89-94, (2004).
3. S. Yang, J.N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono: Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7; *Applied Catalysis A: General*, **277**, 239-246, (2004).
4. K. Hayashi, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono: Formation of Oxygen Radicals in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Instability of Extraframework Oxide Ions and Uptake of Oxygen Gas; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8920-8925, (2004).
5. Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, Hideo Hosono: Field emission of electron anions clathrated in subnanometer-sized cages of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$; *Adv. Mater.*, **16**, 685-689, (2004).
6. H. Harimochi, J. Kitagawa, M. Ishizaka, Y. Kadoya, M. Yamanishi, S. Matsuishi, and H. Hosono: Observation of Jonscher Law in AC Hopping Conduction of Electron-Doped Nanoporous Crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in THz Frequency Range; *Phys. Rev. B* **70**, 193104-1-4(2004).
7. K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono: Thermodynamics and Kinetics of Hydroxyl Ion Formation in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *J. Phys. Chem.*, **109**, 11900-11906, (2005).
8. K. Hayashi, Y. Toda, T. Kamiya, M. Hirano, M. Yamanaka, I. Tanaka, T. Yamamoto, H. Hosono: Electronic Insulator-Conductor Conversion in Hydride Ion-Doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ by Electron-Beam Irradiation; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 022109-1 - 3, (2005).
9. P.V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono: Photoinduced generation of electron anions in H-doped nanoporous oxide $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Toward an optically controlled formation of electrides; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 092101, (2005).
10. Y. Toda, S.W. Kim, K. Hayashi, M. Hirano, T. Kamiya, Hideo Hosono, T. Haraguchi, H. Yasuda: Intense thermal field electron emission from room temperature stable electride; *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 254103-1 - 3, (2005).
11. T. Kamiya, H. Hosono: Creation of New Functions in Transparent Oxides Utilizing Nanostructures Embedded in Crystal and Artificially Encoded by Laser Pulses; *Semiconductor Science and Technology*, **20**, S92-S102, (2005).
12. K. Hayashi, P. V. Sushko, A.L. Shluger, M. Hirano, H. Hosono: Hydride Ion as a Two-Electron Donor in a Nanoporous Crystalline Semiconductor $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23836-23842, (2005).
13. T. Kamiya, S. Aiba, M. Miyakawa, K. Nomura, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, M. Hirano and H. Hosono: Field-Induced Current Modulation in Nanoporous Semiconductor, Electron-Doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Chem. Mater.*, **17**, 6311-6316, (2005).
14. P.V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, Hideo Hosono: Localisation assisted by the lattice relaxation and the optical absorption of extra-framework electrons in $12\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; *Materials Science and Engineering C*, **25**, 722-726 (2005).
15. O. Trofymuk, Y. Toda, H. Hosono, A. Navrotsky: Energetics of Formation and Oxidation of Microporous Calcium Aluminates: A New Class of Electrides and Ionic Conductors; *Chem. Mater.*, **17**, 5574-5579, (2005).
16. M. Miyakawa, Y. Toda, K. Hayashi, M. Hirano, T. Kamiya, N. Matsunami, H. Hosono: Formation of inorganic electride thin films via site-selective extrusion by energetic inert gas ions; *J. Appl. Phys.*, **97**, 023510-1 - 6, (2005).

17. K.Hayashi, M.Hirano, H.Hosono: Excess Oxygen in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Studied by Thermogravimetric Analysis; *Chem. Lett.*, **34**, 586-587(2005).
18. T.Kamiya, H. Hosono: Built-in Quantum Dots in Nano-Porous Crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Simplified Views for Electronic Structure and Carrier Transport; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 774-782, (2005).
19. S.W.Kim, M.Miyakawa, K.Hayashi, T.Sakai, M.Hirano, H.Hosono: Simple and Efficient Fabrication of Room Temperature Stable Electride: Melt-Solidification and Glass Ceramics; *J. Am. Chem. Soc.(Commun.)*, **127**, 1370-1371, (2005).
20. S.Wng Kim, Y.Toda, K.Hayashi, M. Hirano, H.Hosono: Synthesis of a Room Temperature Stable $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Electride from the Melt and Its Application as an Electron Field Emitter; *Chem. Mater.*, **18**, 1938-1944(2006).
21. Y. Kohama, T.Tojo, H.Kawaji, T.Atake, S. Matsuishi, H.Hosono: Disorder of O^{2-} ion and incorporation of O^- and O_2^- radicals in nanoporous crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ studied by low-temperature heat capacity measurements; *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 558-561(2006).
22. P. V. Sushko, A.L. Shluger, K.Hayashi, M.Hirano, H.Hosono: Role of hydrogen atoms in the photoinduced formation of stable electron centers in H-doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Phys.Rev.B* **73**, 045120, (2006).
23. P. V. Sushko, A.L. Shluger, K.Hayashi, M.Hirano, H. Hosono: Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Phys. Rev. B*, **73**, 014101, (2006).
24. J. K. Park, T. Shimomura, M. Yamanaka, S. Watauchi, K. Kishio and I. Tanaka, Behavior of oxygen bubbles during crystal growth of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ by floating method in magnetic field”, *Crystal Research and Technology*, **40**, 329-333 (2005).
25. M.Miyakawa, H.Kamioka, M. Hirano, T.Kamiya, P.V. Sushko, A. L. Shluger, N. Matsunami, H.Hosono Photoluminescence from Au ion-implanted nano-porous single crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, *Phys.Rev.B*, accepted for publication.
26. S.W. Kim, K.Hayashi, M.Hirano, I.Tanaka, H. Hosono, Electron carrier generation in refractory oxide $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ by heating in reducing atmosphere: conversion from insulator to persistent conductor, *J.Amer.Ceram.Soc.* accepted for publication. など

[国際会議・国内学会]

1. H. Hosono: Room temperature stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$: synthesis, properties and application; *Pacific Rim Conference on Chemistry (December 15-19, 2005, Hawaii)*, (2005).(**Invited,ハイライト講演**)
2. H. Hosono: Fabrication of RT stable electride via melt; *8th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (Sep. 24-28, 2006, Wyoming, US)*, (2006).(**Invited**)
3. H. Hosono: Novel Oxide Semiconductor Utilizing Built-in Nanostructures; *15th International Conference on Ternary and Multinary Compound (March 6-10, 2006, Kyoto)*, (2006).(**invited**)
4. M.Ono, S.Narushima, S.Ito, and H.Hosono: Highly efficient field emission from a spin-coated electride powder; *SID '06 (San Francisco, US, June 4 - 9)*, (2006)
5. 久保田陽介, 戸田喜丈, 細野秀雄, 平山博之: STMによる $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ エレクトライドの表面構造と電子状態の観察; *第53回応用物理学関係連合講演会(2006/3/22-26, 武蔵工大, 東京)*, (2006)
6. 金起範, 菊池麻依子, 柳博, 神谷利夫, 細野秀雄: 光電子分光法による $\text{C}12\text{A}7$ エレクトライドと Alq_3 界面の電子構造解析; *第53回応用物理学関係連合講演会(2006/3/22-26, 武蔵工大, 東京)* (2006).など

[特許]

1. 特願 2004-136942 「電気伝導性アルミナ・カルシア化合物の製造方法」細野、金、林
2. 特願 2004-37203 「電導性マイエナイト型化合物の製造方法」細野、林、宮川他
3. 特願 2005-339538 「金属的電気伝導性 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物とその製造」 細野、松石、金、林、宮川、戸田、平野
他 7件