

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:ホウ素系ネットワーク物質における物性制御

### 2 研究者氏名: 森 孝雄

### 3 研究のねらい:

本研究は、構造的な秩序性が物性に密接に関わるネットワーク物質(クラスター化合物、および、2次元的なネット構造を含む層状・層間化合物)において、今まで盛んに研究され周期律表では隣の炭素と対照的に、ネットワークを形成するのに物性などが十分開発されていないホウ素系ネットワーク物質に着目し、その特色を活かして新しい切り口で新機能性材料の開発を目指すものである。

ホウ素クラスターが構造的な秩序を形成している中に金属原子を組み込み、磁気的および光学的な特性を与えるような新規なクラスター化合物の合成と物性制御を行う。具体的な出発点の一つとしては、以前  $B_{12}$  ホウ素正二十面体クラスターを含む化合物  $TbB_{50}$  において多ホウ化物における初めての磁気転移を発見したが、希薄な局在f電子絶縁体系としては不思議な振る舞いであり、この新しい現象の解明と発展を進める。一方で、ホウ素を含む2次元的なネット状化合物においては、特に面内に多彩な自由度を持つホウ素と炭素の混合面から成る[B/C]層状化合物に注目して研究を進める。最近ホウ素と炭素の混合[B/C]面を持つ初めてのグラファイト層間化合物 GIC を見出したが、[B/C]化合物の超伝導発現に着目して停滞した感のある  $MgB_2$  研究にも新展開をもたらす。

### 4 研究成果:

#### 4-1 クラスターホウ素化合物の磁性

ホウ化物の磁性研究においてはこれまで金属の  $REB_4$  や  $REB_6$  等の低ホウ化物金属についての研究が精力的に行われて興味深い結果が得られて来たけれども、本研究はそれとは異なったホウ化物の非金属(半導体)域の化合物群:ホウ素  $B_{12}$  正二十面体クラスター化合物に着目し、磁性の新しい可能性を見出していった。本さがけ研究のシーズとなったのは以前  $TbB_{50}$  という  $B_{12}$  正二十面体クラスターを含む化合物において多ホウ化物における初めての磁気転移を発見したことであるが、次のように解明・発展させて行った。

#### 4-1-1 少量の第3元素(C, Si, N)添加による多彩な化合物と磁性の出現

##### 4-1-1-1 炭素・窒素(C, N)の少量添加:

少量の炭素と窒素を添加することで、それまでと構造の全く異なる相  $REB_{17}CN$  等が出現した。希土類と  $B_6$  正八面体の相が、 $B_{12}$  正二十面体とC-B-C鎖で隔たれたような構造であるが、スピングラス的な振る舞いが観測された。特徴的な物性として例えば、isothermal remanent magnetization の時間緩和:

$$I_m = I_0 \exp[-C(\cdot t)^{-(1-n)} / (1-n)]$$

や「待ち時間」依存性の存在などが挙げられる。これはホウ素クラスター骨子中での初めてのスピングラス的な挙動の発見で、学問的な意義も大きい。この系でスピングラス状態が実現する特異性について、「乱れ」と「フラストレーション」の2つの要素が絡み合った結果と示唆できることを示し、興味深い。

しかも重要なことに、下記の研究によりこの系が **2次元の磁性** であることが明らかになった。

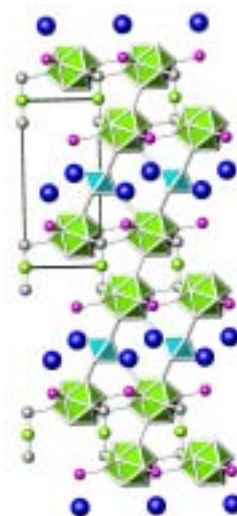


Fig. 1 Structure of  $REB_{17}CN$

### Dynamical 磁性の解明:

交流磁化率の測定を行い、大きな周波数依存性が観測された。データの解析において、通常の3次元動的な Dynamical Scaling の理論では説明することができなかった。しかし、詳細な Cole-Cole analysis を通して、緩和関数の分布が求められ(下左図)、その温度依存性が、generalized Arrhenius 則で表すことができた(下右図)。

$$\ln(\chi''/\chi_0) \propto T^{-(1+\alpha)} \quad \chi_0 = 5.3 \times 10^{-6} \text{ s}, \quad 1+\alpha = 2.5$$

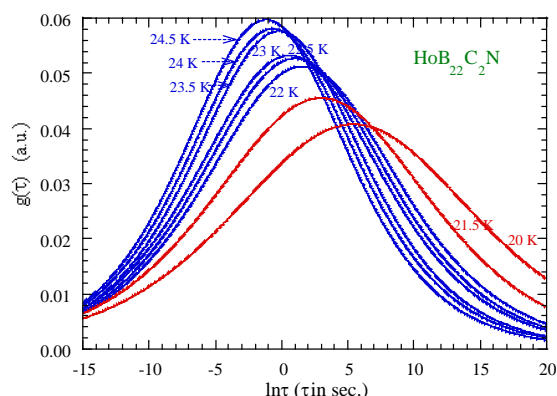


Fig. 2 Relaxation time distribution of  $\text{HoB}_{22}\text{C}_2\text{N}$  dependence of  $\chi''$

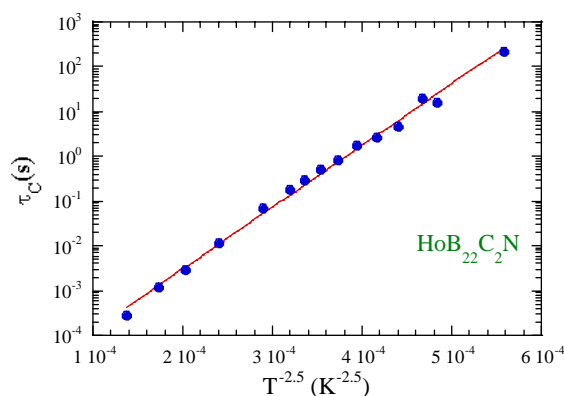


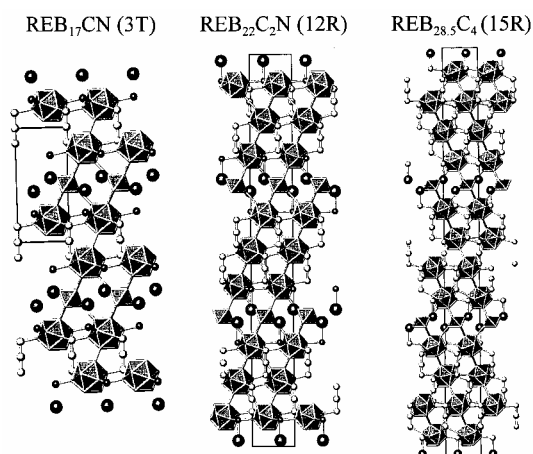
Fig. 3 Temperature

この系が(やはり周波数依存性の大きい) super paramagnetic な系ではなく、実は**新規な 2 次元スピングラス系**と示唆されることが明らかになった。

### ホモログス相の創製:

また、一連のホモログス相  $\text{REB}_{17}\text{CN}$ 、 $\text{REB}_{22}\text{C}_2\text{N}$ 、 $\text{REB}_{28.5}\text{C}_4$  を合成し調べた結果、これらの系でもスピングラス的な挙動が観測され、解析により、やはり一連の系の**物性が 2 次元希土類面内で制御されている**ことが示唆された。

Fig. 4 Structure of RE-B-C(N) homologous phases



以上の結果より、これらの系の **2 次元磁性**が解明されたけれども、実質的に dilute された希土類原子の 3 角格子の磁性と見なせる。

希土類原子の配置だけを表したものであるけれども、距離の差に関わらず、 $J_2 > J_1$  が示唆される。これは  **$\text{B}_{12}$  正二十面体が磁気的相互作用を介す**描像に合致する。

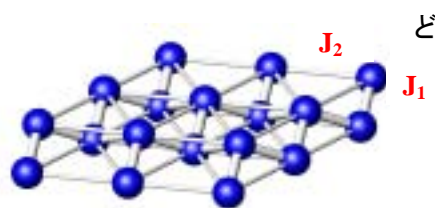


Fig. 5 Configuration of RE atoms

### 4-1-1-2 ケイ素(Si)の少量添加: 多ホウ化物における初めての 3 次元長距離秩序の出現

$\text{B}_{12}$  正二十面体化合物  $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$  の単結晶の低温磁性が調べられた。 $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$  は菱面体晶系構造(space group  $R\bar{3}m$ )  $a=b=10.07 \text{ \AA}$ ,  $c=16.45 \text{ \AA}$  で、右図のような構造を取る。

低温で反強磁性転移が観測され、スピンの  $a$ - $b$  面内に整列していることが示唆された。

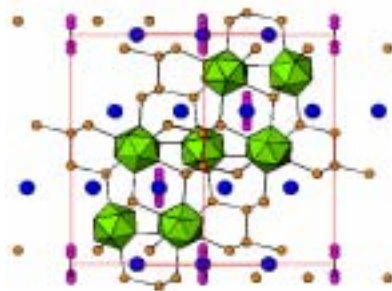


Fig. 6 Structure of  $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$

比熱測定により、 $T_N$  近傍で $\gamma$ -型のピークが観測され、この反強磁性転移が3次元長距離秩序のものであることが示唆された。

#### 4-1-2 磁性 $B_{12}$ 正二十面体化合物の Prototypical な $TbB_{50}$ 系において新たに解明

##### : 1 次元性 !

##### 4-1-2-1 磁気構造の解明:

詳細な磁気構造を探る強力な手段の一つとして中性子散乱が用いられる。これほど極めて boron-rich (ホウ素は  $^{10}B$  が非常に大きな中性子散乱断面積を持つ) な化合物の中性子回折実験はこれまで行われたことがなく、99.96+% 同位体純度の  $^{11}B$  原材料から出発しても、中性子は通らず、合成を工夫して、 $TbB_{50}$  系  $Tb^{11}B_{44}Si_2$  試料の測定に成功した。その結果、右図のような中性子回折パターン(上: 4Kにおけるパターン、下: 4Kのパターンから 300K ののを差し引いたもの)を得ることが出来、 $B_{20}$  不純物ピークの推移以外に、磁気ピークの出現は観測されず、 $TbB_{50}$  系化合物における磁気転移が短距離性のものであることが示唆された。この結果は、 $TbB_{50}$  系化合物の構造の一次元的側面から由来すると考えられ、カップリングが希土類擬一次元鎖上で行われている描像と合致するものである。

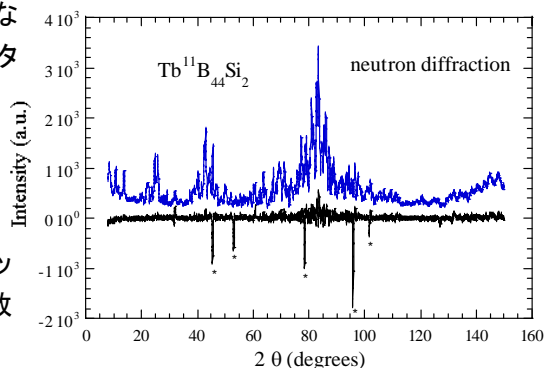


Fig. 7 Neutron diffraction of  $Tb^{11}B_{44}Si_2$

##### 4-1-2-2 ドーピング効果:

そもそも多ホウ化物で初めて磁気転移が発見された  $TbB_{50}$  系化合物  $TbB_{44}Si_2$  について、相互作用のメカニズムをより理解するためにドーピング効果を調べた。 $TbB_{44}Si_2$  のテルビウムサイトに非磁性のルテシウムを置換した。そして重要な結果として、 $TbB_{44}Si_2$  は 14.5 K 近傍で反強磁性的な転移を起こし、磁化曲線において対応するメタ磁性的な転移が観測されるけれども、右図のように  $(Tb,Lu)B_{44}Si_2$  は非磁性ドーピング量にかかわらず、臨界磁場  $H_c$  の値が変化しないということが分かった。

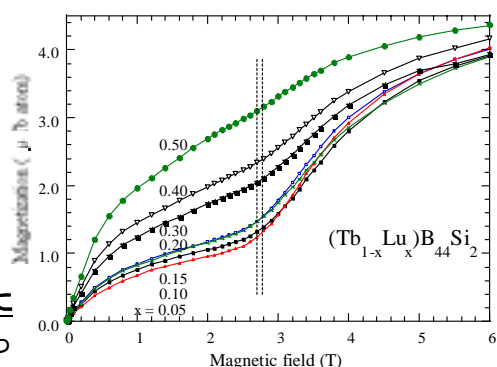


Fig. 8

Magnetization of  $(Tb,Lu)B_{44}Si_2$

dimeric な性質を持ったものであることが示唆された。つまり、1 次元的な転移であり、c 軸上の1次元鎖の隣同士のスピンの  $B_{12}$  正二十面体に沿って強固に短距離の磁氣的結合していることが分かった。一方で、試行したドーピング量に対して glassiness も発現せず、(構造はもちろん異なるけれども)  $REB_{22}C_2N$  の一連の系では多ホウ化物における「乱れ」だけでなく、磁気相互作用の「フラストレーション」も介在していた特異性によって、スピングラス状態が出現したことを改めて支持する結果である。ドーピングによる「乱れ」の導入がこの系の特徴的な伝導機構に及ぼす影響も系統的に調べ、初めて一種の定量化に成功した。

#### $B_{12}$ 正二十面体化合物の磁性

**まとめ:** 当研究の大きな成果として、このような希薄なf電子絶縁体系としては期待されていなかったような強い磁気カップリングを見出し、「 $B_{12}$  正二十面体化合物の磁性」というそれまで存在しなかった新たな分野を開拓している。実に多彩な磁性:  $TbB_{50}$  系化合物の dimeric な 1 次元的な転移、一連のホモロガスな  $REB_{17}CN$ 、 $REB_{22}C_2N$ 、 $REB_{28.5}C_4$  における 2 次元スピングラス的な振る舞い、 $GdB_{18}Si_5$  の 3 次元的な長距離秩序転移が見出された。そして、 $B_{12}$  正二十面体が、磁気媒体の新しい担い手たること、つまり、ホウ素クラスターが化合物に新機能を与えていると示唆されることも明らかになった。

#### 4-2 B<sub>12</sub>クラスター化合物の熱電物性

ホウ素クラスター化合物は一般的に熱伝導率が低く、また、さきがけ研究で研究している希土類 B<sub>12</sub> クラスター化合物は絶縁体/半導体的であり、高温において優れた安定性を持っているので、高温の熱電材料としての可能性に注目した。具体的には、これらの化合物は高い融点 (2200 K 以上) を有し、化学的にも極めて安定である (例えば、硝酸や硫酸に入れても劣化しない)。REB<sub>44</sub>Si<sub>2</sub> について浮遊帯域成長法により単結晶を育成し調べた結果、1000 K を超える温度においてもゼーベック係数が 200  $\mu$ V/K を超える値を有することが明らかになった。また、室温の熱伝導率は、ErB<sub>44</sub>Si<sub>2</sub> について、 $\sim 0.027$  W/cmK という低い値を取ることが分かった。figure of merit ZT については、1000 K で 0.02 という値が見積もられた。なお、figure of merit は更に高温に向けて急激な立ち上がりを示しており、今後の研究に有望な系であることが示唆された。

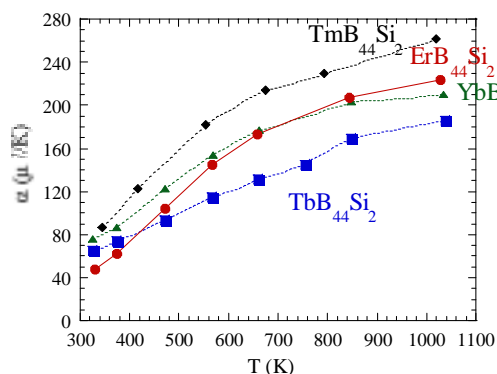


Fig. 10 Estimation of figure of merit of ErB<sub>44</sub>Si<sub>2</sub>

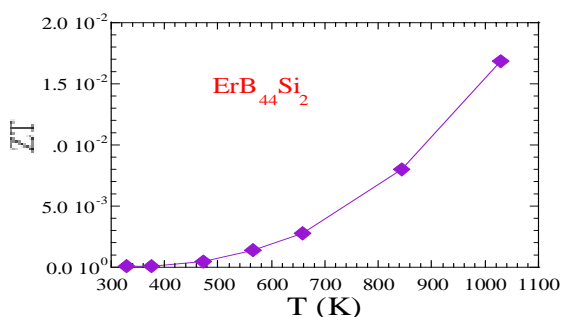


Fig.9 Thermopower of REB<sub>44</sub>Si<sub>2</sub>

#### 4-3 Nature 誌等で報告されたホウ化物の高温強磁性の検証

ホウ素化合物の磁性の他の話題として、CaB<sub>6</sub>に La をドーピングすることで、全て非磁性元素であるにもかかわらず高温での強磁性が発現することが Nature に以前報告され世界中で大変注目を集めていた。当初からこの現象に疑問を感じ、intrinsic であるかどうか調べるために戦略を立て研究を進めた。

良質な Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub>結晶を育成し、磁化を調べた結果、図の黒線のような磁化曲線が得られ、確かに La を 0.51%や 1.5%ドーピングした CaB<sub>6</sub>において以前の報告と同様な強磁性を観測した。しかし、驚くべきことに、これらの結晶を軽く塩酸洗いすることで、(La のドーピングの状態はもちろん変わらないけれども)図のように強磁性が全く消えてしまうことを発見した。そして、以前の一連の報告では欠落していたけれども、不純物の厳密な評価を行った結果、La ドーピングした試料のみについて、塩酸洗いする前は Fe を例えば 0.010 wt%程度含み、洗った後それが強磁性と共に 0.001 wt%未満に消えてい

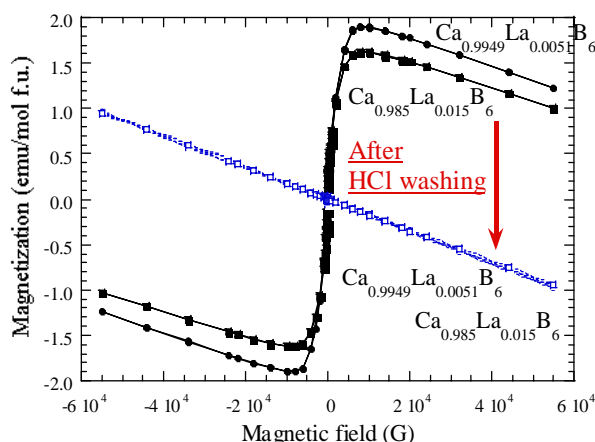


Fig. 11 Magnetization of “ferromagnetic” La doped CaB<sub>6</sub> single crystals after washing with HCl

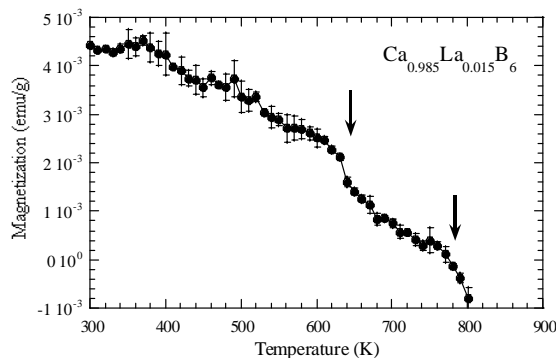


Fig. 12 High temperature dependence of the spurious magnetism



ることを明らかにした。

つまり、報告されていた現象が実は磁性不純物に起因していると示唆されることを見出した。処理前の 0.010wt% はたいした大きさには感じないかもしれないけれども、実はこうした強磁性を出すには十分な Fe の量である。メカニズムとしては、フラックス除去時に電気分解的な反応によって Fe 不純物が凝集して結晶表面に‘メッキ’される描像で説明出来た。これは、大変重要な結果として、何故ドーピングされている試料においてドーピングされていないものに比べて強磁性を観測する傾向があるのか、non-intrinsic な理由での説明を与える。つまり、ドーピングされて抵抗が低くなっている試料でより不純物メッキ反応が進み、非本質的な強磁性が観測されてしまうわけである。

そしてこの不純物(鉄)に依存した磁性が、バルク鉄と転移点のシフトを示すことを明らかにした。つまり不純物の表面上での環境によるもので、Nature で主張していた本質性の証明では全くないことを明らかにした。

#### 4-4 ホウ素系 2 次元ネット状化合物:[B/C]化合物

本さがけ研究のこの研究側面は、以前に[B/C]化合物において初めてのホウ素と炭素の混合面を持つ新種の[B/C]GIC(グラファイト層間化合物)を見出した成果がり、2 次元ネット状の[B/C]化合物に着目して、研究を進めた。

##### 4-4-1 報告されていた[B/C]化合物 $\text{CaB}_2\text{C}_2$ における高温強磁性の検証

一方で、先ほど取り上げた  $\text{CaB}_6$  に La をドーピングすることで高温での強磁性が発現するという Nature の報告に関連して、 $\text{CaB}_6$  とのバンド構造の類似性から  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  も強磁性を示すことがバンド計算より予想され、実験でも強磁性が報告された。

[B/C]化合物でもある  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  について、開発した Ta 封入容器内での合成法より純良な試料の合成に成功した。また、こういう弱い磁性の研究全般において大変重要である(そして以前の一連の報告では欠落している)不純物の characterization を行い、Fe が 0.001wt% 未満であることを確認した。前の報告では弱い強磁性が報告されていたが、 $\text{CaB}_2\text{C}_2$  の磁性が実際には反磁性であることを明らかにした。

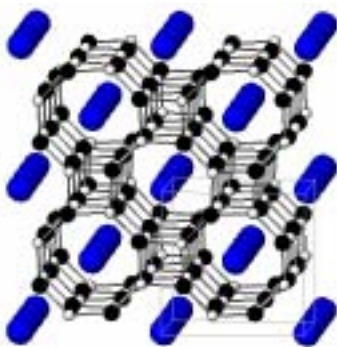


Fig. 13 Structure of  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ .

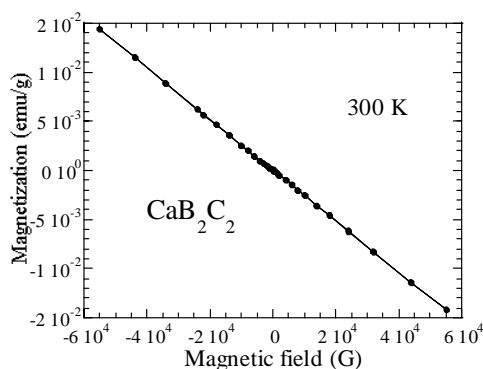


Fig. 14 Magnetization of high quality  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ .

##### 4-4-2 [B/C] $\text{MgB}_2\text{C}_2$ 系化合物における超伝導探索

$\text{MgB}_2$  における  $T_c = 39 \text{ K}$  の超伝導が報告され、大変注目を集めて来た。これまで  $\text{MgB}_2$  自身に手を加えて超伝導転移温度を上げようとドーピングなど様々な研究がされたが、際立った成功はまだ得られていない。

本さがけ研究では開発したタンタル容器を用いた封入法の合成法を用いて、視点を変えて、 $\text{MgB}_2$  を母体とせず、バンド構造に類似性を持つ関連2次元[B/C]層状物質の  $\text{MgB}_2\text{C}_2$  に着目した。 $\text{MgB}_2\text{C}_2$  は単体では超伝導を示さないが、理論計算より、 $E_F$  近傍に  $\text{MgB}_2$  における  $\pi$ -A に沿って分散の小さい 2 次元のバンド( $E_F$  直上にホール面を形成)と類似のバンド( $T$ -Y)を持ち、ホールドーピングにより、同様の高温超伝導発現が期待される。 $\text{MgB}_2\text{C}_2$  試料の合成は、タンタル容器下“closed environment”の合成法を用い、ホールドーピングは

アルカリ金属(Na, Li)の置換ドーピングや[B/C]層へのBドーピングにより試みられた。その結果、高温超伝導探索における  $\text{MgB}_2\text{C}_2$  のホールドーピングにおいて  $(\text{Mg, Li})\text{B}_2\text{C}_2$  が有望な系であると示すことができた。半導体から金属までの転移を引き起こすことが示唆された。

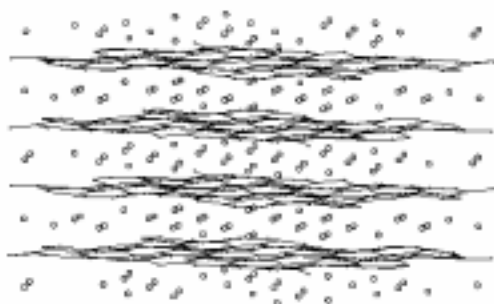


Fig. 15 Structure of  $\text{MgB}_2\text{C}_2$

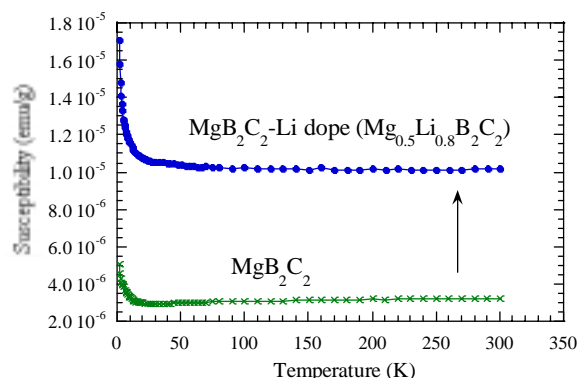


Fig. 16 Susceptibility of  $(\text{Mg, Li})\text{B}_2\text{C}_2$ .

### まとめ

本さがけ研究はホウ素ネットワーク物質の特色を活かし、新しい着想で新機能性材料の開発を目指した研究である。ホウ素クラスター化合物と[B/C]2次元ネット状化合物に関して研究を進めた。その結果、最も目覚ましい成果としては、本来磁性が期待されていなかったような希薄な局在f電子絶縁体系である $\text{B}_{12}$ 正二十面体化合物において、多彩な磁性:3次元長距離秩序、2次元的なスピングラス系、1次元的なdimer転移等を見出すことに成功した。これらの磁性において、 $\text{B}_{12}$ 正二十面体ホウ素クラスターが磁気相互作用の新しい媒介体として作用していることが示され、興味深い。

また、ホウ素クラスター骨子の“強さ”を活かし、高温の熱伝材料としての新たな可能性も見出した。そして、世界中で大変注目されていたホウ素化合物における高温強磁性現象の謎を解明する強い証拠も示すことができた。

### 5 自己評価:

まず始めに、ホウ化物の磁性研究においてはこれまで金属の $\text{REB}_4$ や $\text{REB}_6$ 等の低ホウ化物金属についての研究が精力的に行われて興味深い結果が得られて来たけれども、本研究はそれとは異なったホウ化物の非金属(半導体)域の化合物群:ホウ素 $\text{B}_{12}$ 正二十面体クラスター化合物に着目し、磁性の新しい可能性を見出していった。さがけ研究のシーズとなった $\text{TbB}_{50}$ における多ホウ化物での初めての磁気転移の発見から出発し、第3種原子添加の手法やドーピング手法を活用して、希薄な局在f電子絶縁体/半導体系では期待されないような比較的高い温度(強いカップリング)で実に多彩な磁性を発見したことは評価できると考えている。3次元長距離秩序、2次元的なスピングラス系、1次元的なdimer転移という一連の磁性を見出したことは予想を上回る成果であった。

当初は希土類金属に代わり、遷移金属の $\text{B}_{12}$ 正二十面体化合物の創製を行い新規な磁性を見出そうとすることも考えていたけれども、前述の第3種原子添加などをした希土類ホウ化物系での予想を上回る新規磁性の発現の解析と解明に多くの研究時間を費やしたため、今後の課題になった。本さがけ研究を通して $\text{B}_{12}$ 正二十面体が磁気的カップリングを介することが強く示唆され、構造の骨子構成要素であるホウ素クラスターが化合物に機能を与えるという新しい役割がはっきりして来たのは重要な成果である。今後の展望と研究課題としては、本さがけ研究の成果を発展させて、キャリアドーピングなどを通して、スピントロニクスへの応用可能性を探って行きたい。また、ホウ素という磁気的相互作用の新媒介体を見出したわけであるけれども、詳細なメカニズムの今後の理論的解明が更に極めて大きな波及効果を与えることも期待される。

一方で、磁気的性質の開発に加え、ホウ素クラスター骨子の中に挿入したEr原子からの近赤外の発光を実現することも当初研究目標の一つとしていたけれども、他の研究の有望な進展のために後回しになった。例えば、現代社会におけるエネルギーの有効利用という大きなニーズに答えるために、新たな方向として、

希土類ホウ素クラスター化合物の極めて低熱伝導率や高温での安定性に着目し、高温の熱電的性質の開発を本さがけ研究で始めた。今後の開発のための確かな手がかりを得たのは重要な成果と思う。

ホウ素の2次元ネット状化合物における高温超伝導探索の研究においては、超伝導発現に至らなかったけれども、新しい母体として、 $\text{MgB}_2\text{C}_2$  をホールドーピングした $(\text{Mg,Li})\text{B}_2\text{C}_2$  が有望な系であると示すことができ、今後研究を進めたい。

また、派生した成果として、ホウ素化合物の新規な磁性を開拓している関係から、Nature や Science において報告されたホウ素系化合物における高温強磁性現象に対して世界に先駆けて決定的な検証を行って非本質性を明確に示したことも大きなインパクトがあったと考えられ、当初予測してなかった重要な研究成果である。

## 6 研究総括の見解:

炭素系に比べ、ネットワーク物質としてまだ構造や物性があまり研究されていないホウ素系に着目し、秩序構造中に金属原子を組み込み、磁気的および光学的特性を持つ新規なクラスター化合物の合成と物性を調べ新規機能性材料の開発を目指す意欲的な研究である。これまでに発見した  $\text{B}_{12}$  ホウ素正二十面体クラスターを含む化合物にドーピングを行い、様々な磁性を見出し、それらの発現機構を解明している。 $\text{HoB}_{17}\text{CN}$  など一連のホモロガス化合物の磁気転移現では乱れとフラストレーションの2つの要素が絡み合いホウ素クラスターが磁気相互作用の新しい媒介体として作用していることを示し、また  $\text{CaB}_6$  の高温強磁性を反証するとともに[B/C]2次元ネット状化合物では $\text{CaB}_2\text{C}_2$  純粋な試料の合成に成功し、その高温強磁性も反磁性であることを明らかにするとともに $\text{MgB}_2\text{C}_2$  のホールドーピングから $(\text{Mg,Li})\text{B}_2\text{C}_2$  が有望な高温超伝導系であると示すなど画期的な成果を挙げている。さらに、ホウ素クラスター骨子の“強さ”を活かした高温熱伝材料、ホウ素と炭素の混合 [B/C] 面を持つ層間化合物への展開を図るなど研究の広がりに注目したい。

## 7 主な論文など:

### 論文

1. T. Mori and S. Otani, “Magnetism of  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 1789 (2002).
2. T. Mori and A. Leithe-Jasper, “Spin Glass Behavior in Rhombohedral  $\text{B}_{12}$  Cluster Compounds”, *Physical Review B* **66** pp. 214419 1–6 (2002)
3. T. Mori and F. Zhang, “Low Temperature Magnetism of the Compound  $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** pp. 11831–11836 (2002).
4. T. Mori, T. Tanaka, and P. Rogl, “Structure and Properties of Quaternary Actinoid Boron Carbides  $\text{U}_2\text{ScB}_6\text{C}_3$ ,  $\text{Th}_2\text{ScB}_6\text{C}_3$ ”, *Journal of Nuclear Science and Technology Suppl.* **3** (2002) 122–125.
5. T. Mori and S. Otani, “Ferromagnetism in Lanthanum Doped  $\text{CaB}_6$ : Is it Intrinsic?”, *Solid State Communications* **123** pp. 287–290 (2002).
6. T. Mori and H. Mamiya, “Dynamical Properties of a Crystalline Rare Earth Boron Cluster Spin Glass System”, *Physical Review B* **68** pp. 214422 1–5 (2003).
7. T. Mori and A. Leithe-Jasper, “Magnetism of the Trigonal  $\text{B}_{12}$  Cluster Compound  $\text{REB}_{17}\text{CN}$  ( $\text{RE}=\text{Er, Ho}$ )”, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 7664–7666.
8. T. Mori and E. Takayama-Muromachi, “Hole Doping of  $\text{MgB}_2\text{C}_2$ , a  $\text{MgB}_2$  Related [B/C] Layered Compound”, *Current Applied Physics* **4** pp. 276–279 (2004).
9. T. Mori, “Irreversibility in a New Spin Glass System; Crystalline Rare Earth  $\text{B}_{12}$  Boron Cluster Compounds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** pp. 1314–1315 (2004).
10. T. Mori, F. Izumi, and Y. Ishii, “Investigation of the Magnetic Structure of a  $\text{TbB}_{50}$ -type  $\text{B}_{12}$  Cluster Compound”, *Journal of Alloys and Compounds* **374** pp. 105–107 (2004).

11. T. Mori, F. Zhang, and A. Leithe-Jasper, "Physical Properties of Layered Homologous RE-B-C(N) Compounds", *Journal of Solid State Chemistry* **177** pp. 444-448 (2004).
12. T. Mori and H. Mamiya, "AC Susceptibility of a Novel 2D Rare-Earth Boron-Cluster Spin Glass System", *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** pp. S743-S748 (2004).
13. T. Mori, "Long Range Magnetic Order in Magnetic B<sub>12</sub> Boron Cluster Compounds", *Journal of the Ceramic Society of Japan* **112** pp. S1479-S1481 (2004).
14. T. Mori, "Doping Effect in a Magnetic TbB<sub>50</sub>-type B<sub>12</sub> Cluster Compound", *Journal of Applied Physics* **95** pp. 7204-7206 (2004).
15. T. Mori, "High Temperature Thermoelectric Properties of B<sub>12</sub> Icosahedral Cluster-Containing Rare Earth Boride Crystals", *Journal of Applied Physics* in press.
16. T. Mori, S. Okada, and K. Kudou, "Magnetic Properties of Thulium Aluminoboride TmAlB<sub>4</sub>", *Journal of Applied Physics* in press.
17. T. Mori, "Magnetic Field Dependence of the Rare Earth B<sub>12</sub> Icosahedral Cluster Compound GdB<sub>18</sub>Si<sub>5</sub>" to be published in *Polyhedron*.
18. S. Otani and T. Mori, "Flux Growth and Magnetic Properties of CaB<sub>6</sub> Crystals", *Journal of the Physical Society of Japan* **71** 1791-1792 (2002).
19. K. Kudou, S. Okada, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, I. Higashi, K. Nakajima, P. Rogl, Y. B. Andersson, and T. Lundstrom, "Crystal growth of AlLiB<sub>14</sub> and some properties", *Japanese Journal of Applied Physics* **41** L555-L558 (2002).
20. S. Otani, Y. Xuan, Y. Yajima, and T. Mori, "Flux Growth of YB<sub>4</sub> Crystals and their Magnetic Properties", *Journal of Alloys and Compounds* **361** L1-L3 (2003).
21. F. Zhang, F. Xu, T. Mori, Q. Liu, and T. Tanaka, "Novel Rare Earth Borosilicide RE<sub>1-x</sub>B<sub>12</sub>Si<sub>3.3-d</sub> (RE=Y, Gd-Lu) (0<x<0.5, d=0.3): Synthesis, Crystal Growth, Structure Analysis and Properties", *Journal of Solid State Chemistry* **170** pp. 75-81 (2003).
22. S. Otani and T. Mori, "Flux Growth of CaB<sub>6</sub> Crystals", *Journal of Material Science Letters* **22** 1065-1066 (2003).
23. R. Ma, Y. Bando, T. Mori and D. Golberg, "Direct Pyrolysis Method for Superconducting Crystalline MgB<sub>2</sub> Nanowires", *Chemistry of Materials* **15** 3194-3197 (2003).
24. C. Meegoda, M. Trenary, T. Mori and S. Otani, "Depth Profile of Iron in a CaB<sub>6</sub> Crystal", *Physical Review B* **67** 172410 1-3 (2003).
25. S. Okada, K. Kudou, T. Mori, T. Shishido, I. Higashi, N. Kamegashira, K. Nakajima and T. Lundstrom, "Crystal Growth of Aluminum Magnesium Borides from Al-Mg-B Ternary System Solutions and Properties of the Crystals", *Materials Science Forum* **449-452** 365-368 (2004).
26. A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, L. Bourgeois, T. Mori and Y. Michiue, "New Quaternary Carbon and Nitrogen Stabilized Polyborides: REB<sub>15.5</sub>CN (RE: Sc, Y, Ho, Er, Tm, Lu), Crystal Structure and Compound Formation", *Journal of Solid State Chemistry* **177** pp. 431-438 (2004).
27. P.F. Karimov, N.A. Skorikov, E.Z. Kurmaev, L.D. Finkelstein, S. Leitch, J. MacNaughton, A. Moewes, and T. Mori, "Resonant Inelastic Soft X-ray Scattering and Electronic Structure of LiBC", *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** pp. 5137-5142 (2004).

#### 口頭発表(筆頭のみ)

1. 森孝雄、「[B/C]層状化合物 MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> におけるドーピング」、日本物理学会第57回年会 京都 2002 年 3 月.
2. T. Mori, F. Zhang, and A. Leithe-Jasper, "Physical Properties of Layered Homologous RE-B-C-N Compounds", 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, St. Petersburg 2002



年 6 月.

3. T. Mori and S. Otani, "Ferromagnetism in Lanthanum Doped  $\text{CaB}_6$ : Is it Intrinsic?", 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), Hiroshima, 2002 年 8 月.
4. 森孝雄 大谷茂樹, "CaB<sub>6</sub> 単結晶の磁性", 日本物理学会 2002 年秋季大会 春日井市 2002 年 9 月.
5. 森孝雄 張富洋, "ホウケイガドリニウム化合物の低温磁性", 日本物理学会 2002 年秋季大会 春日井市 2002 年 9 月.
6. Takao Mori and Andreas Leithe-Jasper, "Magnetism of the Trigonal B<sub>12</sub> Cluster Compound  $\text{REB}_{17}\text{CN}$ ", 47<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa, 2002 年 11 月
7. 森孝雄、室町英治, "Hole Doping of  $\text{MgB}_2\text{C}_2$ , a  $\text{MgB}_2$  Related [B/C] Layered Compound", AMN-1 Advanced Materials and Nanotechnology, ウェリントン, 2003 年 2 月
8. 森孝雄, 「新しいスピングラス系; 希土類 B<sub>12</sub> ホウ素クラスター化合物」, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 仙台市, 2003 年 3 月.
9. Takao Mori, "New Spin Glass Systems in Magnetic B<sub>12</sub> Cluster Compounds", American Physical Society 2003 March Meeting, Austin, 2003 年 3 月.
10. 森孝雄, "Irreversibility in New Spin Glass Systems; Crystalline Rare Earth B<sub>12</sub> Boron Cluster Compounds", International Conference on Magnetism, ローマ, 2003 年 7 月
11. 森孝雄、泉富士夫、石井慶信, 「Investigation of the Magnetic Structure of a Rare Earth B<sub>12</sub> Icosahedral Cluster Compound」, Fifth International Conference on f-Elements, Geneve, 2003 年 8 月
12. Takao Mori and Hiroaki Mamiya, "Dynamical Properties of a Novel 2D Rare-Earth Boron-Cluster Spin Glass System", Highly Frustrated Magnetism, グルノブル, 2003 年 8 月.
13. Takao Mori, Fujio Izumi, and Yoshinobu Ishii, "Neutron Diffraction of the Boron-Rich Cluster Compound  $\text{Tb}^{11}\text{B}_{44}\text{Si}_2$ ", European Conference on Neutron Scattering, Montpellier, 2003 年 9 月
14. 森孝雄、間宮広明, 「2 次元層状  $\text{HoB}_{22}\text{C}_2\text{N}$  スピングラスの動的性質」, 日本物理学会 2003 年秋の分科会, 岡山市, 2003 年 9 月
15. 森孝雄、Peter Rogl, 「新規な 5f 電子系[B/C]層状化合物の構造および物性」, 日本物理学会 2003 年秋の分科会, 岡山市, 2003 年 9 月
16. 森孝雄, 「層状 RE-B-C-N 化合物の物性」, 日本物理学会 2003 年秋の分科会, 岡山市, 2003 年 9 月
17. Takao Mori, "Long Range Magnetic Order in Boron Icosahedral Cluster Compounds", PAC-RIM5, 名古屋, 2003 年 9 月.
18. Takao Mori, "Magnetic Properties of Novel Gadolinium Higher Borides", International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 横浜, 2003 年 10 月
19. Takao Mori, "Magnetism of Boron Icosahedral Cluster Compounds", International Symposium on Clusters and Nano-Assemblies, リッチモンド, 2003 年 11 月
20. Takao Mori, "Thermoelectric Properties of Novel Boron-Rich Cluster Compounds", MRS 2003 Fall Meeting, ボストン, 2003 年 12 月
21. Takao Mori, "Boron Cluster Compounds; New Functionalities", Okazaki Conference 2003; International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials, 岡崎, 2003 年 12 月
22. Takao Mori, "Doping Effect in a Magnetic  $\text{TbB}_{50}$ -type B<sub>12</sub> Cluster Compound", Ninth Joint MMM/Intermag Meeting, アナハイム, 2004 年 1 月
23. Takao Mori, "Single Crystal Growth and Physical Properties of Ytterbium Borosilicide", Workshop on "Magnetism and superconductivity in f-electron systems", 東海村, 2004 年 2 月
24. Takao Mori, "Boron Cluster Compounds; Magnetism in Insulating Dilute f-electron Systems", IFCAM Workshop on Nanoscience/Nanoengineering, 仙台, 2004 年 3 月.
25. Takao Mori and Hiroaki Mamiya, "Dynamical Properties of a Novel Boride Spin Glass with Two-Dimensional Triangular Rare Earth Layers", American Physical Society 2004 March Meeting, モントリ

オール、2004 年 3 月.

26. Takao Mori, “Higher Borides; Any Perspectives for Spintronics?”, PASPS10 10th Workshop on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, 横浜、2004 年 6 月.

27. Takao Mori, “A One-Dimensional Magnetic System; Terbium Borosilicide”, European Condensed Matter Division Meeting 2004, プラハ、2004 年 7 月.

28. Takao Mori, “High Temperature Thermoelectric Properties of RE-B-Si Higher Borides”, International Conference on Thermoelectrics, アデレード、2004 年 7 月.

29. 森孝雄、“多ホウ化物スピントロニクスにおける展望”, 第 65 回応用物理学会学術講演会, 仙台、2004 年 8 月.

30. 森孝雄、“希土類ホウケイ化合物の高温における熱電的性質”, 第 65 回応用物理学会学術講演会, 仙台、2004 年 8 月.

31. 森孝雄、“1 次元構造を持った  $\text{TbB}_{44}\text{Si}_2$  反強磁性化合物におけるドーピング効果”, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 青森、2004 年 9 月.

32. 森孝雄、泉富士夫、石井慶信、“磁性  $\text{B}_{12}$  正二十面体化合物の中性子散乱”, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 青森、2004 年 9 月.

33. 森孝雄、“希土類  $\text{B}_{12}$  正二十面体化合物の熱電特性”, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 青森、2004 年 9 月.

34. Takao Mori, “Thermoelectric Properties of Novel  $\text{B}_{12}$  Icosahedra-Containing Compounds”, ETS2004 8<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics、クラコウ、2004 年 9 月.

35. Takao Mori, “Floating Zone Crystal Growth of  $\text{REB}_{44}\text{Si}_2$  (RE=Ho, Er, Tm, Yb)”, Fourth International Conference on Inorganic Materials, アントワープ、2004 年 9 月.

36. Takao Mori, “Magnetic Field Dependence of the Rare Earth  $\text{B}_{12}$  Icosahedral Cluster Compound  $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ ”, International Conference on Molecule-based Magnets ICMM2004, つくば、2004 年 10 月.

37. 森孝雄、岡田繁、工藤邦雄、“Magnetic Properties of Thulium Aluminoboride  $\text{TmAlB}_4$ ”, 49<sup>th</sup> Magnetism and Magnetic Materials Conference, ジャクソンビル、2004 年 11 月.

38. Takao Mori, “Synthesis and Properties of [B/C] Layered Compounds”, MRS Fall Meeting 2004, ボストン、2004 年 11 月.

39. 森孝雄、岡田繁、工藤邦雄、“Metamagnetic Transitions in a Novel Aluminoboride  $\text{TmAlB}_4$ ”, International Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, 大阪、2004 年 12 月.

40. Takao Mori, “Synthesis and Properties of Metal Boron Icosahedral Cluster Solids”, 28<sup>th</sup> Fullerene Nanotubes General Symposium, 名古屋、2005 年 1 月.

41. 森孝雄、“ホウ素正二十面体クラスターの介す新規な磁性”, NAREGI ナノサイエンス実証研究第 3 回公開シンポジウム, 岡崎、2005 年 2 月.

#### 解説記事など

1. 森孝雄、“ $\text{CaB}_6$  の異常強磁性は幻か?”, パリティー、2005 年 3 月号 pp. 40-42.

2. 丸善実験化学講座 23 巻、5 章 10 節“ホウ化物” pp. 374-383.

#### 招待講演

1. Takao Mori, “Magnetism of  $\text{B}_{12}$  Cluster Compounds”, Symposium on Novel Functions in Superhard Materials, Vienna, June 17th, 2002.

2. Takao Mori, “Developing Physical Properties in Higher Borides” Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences Seminar, Kosice, August 4th, 2002.

3. Takao Mori, “Boron Cluster Compounds; Magnetism in Dilute f-electron Systems”, Max Planck Institute Seminar, Dresden, September 24th, 2004.

4. Takao Mori, "Boron Network Compounds; Magnetism in Dilute f-electron Systems and GICs", John Hopkins University Special Seminar, Baltimore, November 5th, 2004.

特許

1. 森孝雄、特願 2003-152590、“多ホウ化物を使用した磁気メモリー素子及び磁場センサー素子”
2. 森孝雄、特願 2003-399282、“RE-B-Si 希土類多ホウ化物高温耐酸性熱電材料”