

# 無機材研ニュース

第122号

平成2年7月

## 非金属無機化合物触媒を用いたダイヤモンドの高圧合成

第8研究グループ主任研究官 赤石 實

### 1. はじめに

今から約30年前の1959年に、アメリカ合衆国General Electric社の研究者により、ダイヤモンドの人工合成法に関する詳細な論文が発表され<sup>1)</sup>、現在工業的に大量生産されている静的な高圧法による、ダイヤモンド合成法の基本的原理が明らかとなった。その方法は、Fe、Ni、Coなどの12種の金属及びこれらの合金を合成触媒 (solvent-catalyst) に使用し、ダイヤモンドの熱力学的安定な高温高圧条件下で (5 GPa、1400°C以上)、黒鉛からダイヤモンドを合成するものである。これらのダイヤモンド合成触媒の他に、Nb-Cu合金のような合金系触媒が、1966年に東芝中央研究所の若槻雅男氏により見いだされた<sup>2)</sup>。

上記金属系合成触媒以外の非金属ダイヤモンド合成触媒探求に関する研究は、天然ダイヤモンドの生成のメカニズムの解明、新しいダイヤモンド合成法の提供などを目的とし、数多く試みられてきた。数多くの特許は出願されているが、非金属無機化合物の触媒作用に関しては、明確な結論が得られていないのが現状である。しかしながら、最近の我々の研究結果、アルカリ、アルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、水酸化物が、黒鉛からのダイヤモンド合成に、強い触媒能を有することが明らかとなった<sup>3,4)</sup>。これらの無機化合物触媒の中から、黒鉛-CaCO<sub>3</sub>系を中心に、非金属無機化合物触媒を用いたダイヤモンド合成について報告する。

### 2. 実験方法

分光分析用高純度黒鉛粉末に対し、20容量%の炭酸カルシウム粉末 (CaCO<sub>3</sub>、純度：99.999%) を秤量し、アセトン少量を加え、瑪瑙の乳鉢で十分混合した。混合粉末を120°C以上の乾燥機で十分に乾燥し、乾燥後Mo箔に試料を包み、200MPaの圧力で成

形した。成形した試料を図1(A)に示すように、さらにMo箔で包み高温高圧処理用試料を作成した。試料の高温高圧処理には、ベルト型高圧装置を用いた。圧力の補正は、室温条件下でBi、Tl、Baの既知の相転移を検出し、荷重と圧力の関係を求めて行なった。通常の実験は、予め求めた電力対温度関係及びその外挿関係から所定の温度に対応する電力を推定し、電力制御により行なった。ベルト型高圧装置を使用し、無機化合物混合粉末を6.5-7.7GPa、1800-2150°Cの条件で20分間処理した。処理試料表面のMoを除去し、必要に応じて熱王水で処理した。これらの試料をX線回折、ラマン分光、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により調べた。

### 3. 実験結果と議論

黒鉛-20wt%CaCO<sub>3</sub>混合粉末を7.7GPa、2150°Cの条件で20分間処理した。処理試料表面のMo箔除去後、試料をX線回折で調べた。処理試料のX線回折図形は、出発物質と明らかに異なり、ダイヤモンド、アラゴナイト及びNaCl回折線からなっていた。アラゴナイトはカルサイト (CaCO<sub>3</sub>) の高圧相である。NaClは圧力媒体から混入したものと考えられる。ヒーター材料に使用した黒鉛は、常時NaClに接しているが、ダイヤモンドに変換していないことより、NaClに触媒作用がないことは明らかである。熱王水処理後の試料からアラゴナイト、NaClの回折線が消失し、ダイヤモンドの回折線のみ認められた。CaCO<sub>3</sub>の触媒効果を明らかにするために、高純度黒鉛粉末のみをMo箔に充填し、黒鉛-CaCO<sub>3</sub>混合粉末と同時に高温高圧処理した。高純度黒鉛粉末のみの試料からは、いかなるダイヤモンドもX線回折では検出できなかった。しかし、CaCO<sub>3</sub>添加試料の黒鉛は、完全にダイヤモンドに変換していた。

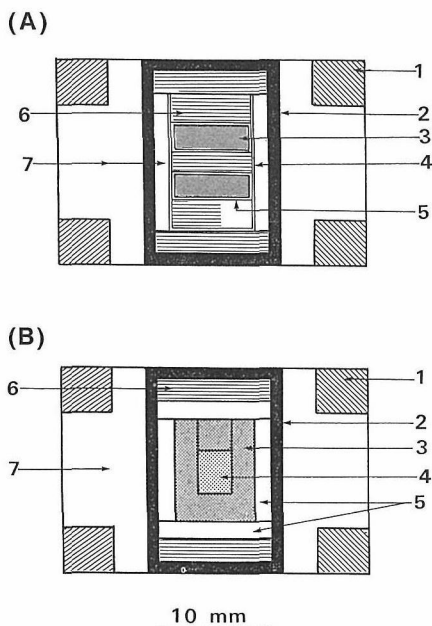


図1 高温高压条件下におけるダイヤモンド合成用試料構成。

- (A) 1：スチールリング、2：黒鉛ヒーター、3：試料、4、5：Mo 箔、6：NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>圧力媒体、7：NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>圧力媒体。
- (B) 1：スチールリング、2：黒鉛ヒーター、3：高純度黒鉛、4：非金属触媒、5：hBN（六方晶窒化ホウ素）成形体、6：NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>圧力媒体、7：NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>圧力媒体。

上記の結果から、CaCO<sub>3</sub>が黒鉛からのダイヤモンド合成に、強い触媒作用を有することは明らかである。CaCO<sub>3</sub>の触媒作用をより明確にするために、Mo及びNaClの混入の影響を除去した試料構成、図1(B)、を用いて確認実験を行なった。この試料構成を用いて、7.7GPa、2150°Cの条件で20分間処理した。この場合も明確にダイヤモンドの生成を確認することができた。

他の炭酸塩、硫酸塩、水酸化物についても同様な実験を行い、再現性良くダイヤモンドの生成を確認することができた。触媒作用を確認できた無機化合物を下に列記する。

炭酸塩：Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>

硫酸塩：Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>・1/2H<sub>2</sub>O

水酸化物：Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>

上記、無機化合物触媒を使用し、ダイヤモンド生成下限圧力、温度条件を決定することを実験中であ

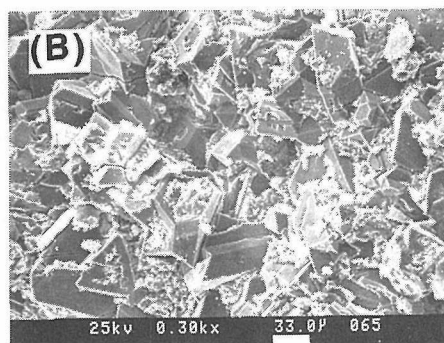
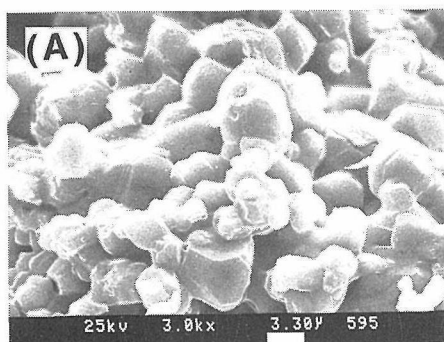


図2 合成ダイヤモンドの走査型電子顕微鏡写真

- (A) CaCO<sub>3</sub>、図1(A)試料構成  
(B) CaCO<sub>3</sub>、図1(B)試料構成

るが、6.5GPa、1800°Cの条件でもダイヤモンドの生成を確認することができた。

無機化合物触媒を用いて、黒鉛から合成したダイヤモンドが、どのような形、色、大きさの結晶であるか、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。熱水処理後の試料は塊状で、容易にピンセットで取り扱うことができた。これらの試料の一部分を光学顕微鏡観察した結果、合成したダイヤモンド結晶は、無機化合物の種類によらず、無色透明または半透明であった。合成ダイヤモンド結晶が小さいため、詳細な結晶の観察にはSEMを用いた。

図2(A)は、黒鉛-20容量%CaCO<sub>3</sub>混合粉末を図1(A)試料構成を用い、7.7GPa、2150°Cの条件で処理し、合成したダイヤモンド結晶のSEM写真である。この図から明らかなように、まるみをおびた数ミクロンから20ミクロンのダイヤモンド微結晶の集合体である。同一組成の他の炭酸塩の場合も、図1(A)の試料構成で合成したダイヤモンド結晶は、ほとんど同じような形をしたダイヤモンド微結晶の集合体であった。しかし、図1(B)の試料構成を用いた場合、触媒としてCaCO<sub>3</sub>を用いても、合成したダイヤモンド

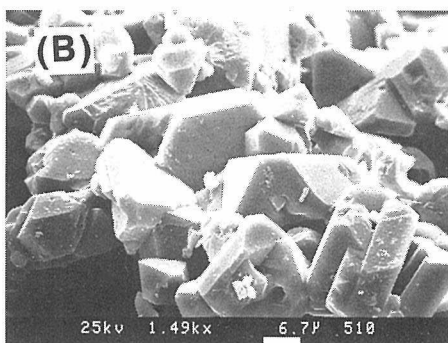
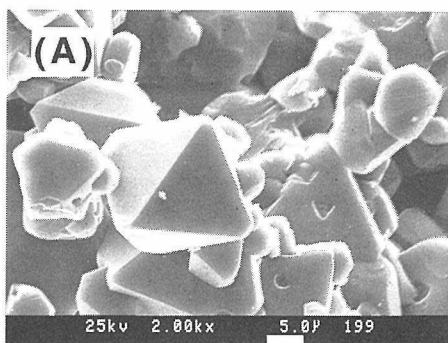


図3 合成ダイヤモンドの走査型電子顕微鏡写真  
 (A) MgSO<sub>4</sub>、図1(A)試料構成  
 (B) Ca(OH)<sub>2</sub>、図1(A)試料構成

ド結晶の形及び大きさは、図2(B)に示すように著しく異なっていた。この写真から明らかなようにダイヤモンド結晶は、100ミクロン程度の大きさで、良好

な結晶面を有し、主に {111} 面からなる。

硫酸塩、水酸化物を触媒に用いても、図1(A)の試料構成により、再現性良く黒鉛からダイヤモンド結晶を合成することができた。硫酸塩、水酸化物触媒の一例として、MgSO<sub>4</sub>及びCa(OH)<sub>2</sub>触媒を用いて合成したダイヤモンド結晶のSEM写真を図3(A)、(B)にそれぞれ示す。これらの写真から明らかなように、合成したダイヤモンド結晶は、{111}面の良く発達した結晶であり、{100}面の出現頻度は非常に少ない。

#### 4. おわりに

アルカリ、アルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、水酸化物触媒を用い、黒鉛から再現性良くダイヤモンド結晶を合成できることが明らかとなった。非金属ダイヤモンド合成触媒の発見を契機として、数多くの分野に携わる研究者が研究に参加し、いろいろな視点から研究を進めることにより、天然ダイヤモンドの成因解明に一步でも近づけば幸いであると考えています。今後とも数多くの方々の御協力をお願いいたします。

#### 参考文献

1. H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong and R.H. Wentorf, Jr., 184 (1959) 1094-1098.
2. M. Wakatsuki, Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966) 337.
3. M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, J. Crstal Growth (in press).
4. M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, Jpn. J. Appl. Phys. (in press).

#### 外部発表

※投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2241	Ultraviolet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure	三島 修・江良 皓 田中 順三・山岡 信夫	Appl. Phys. Lett. 53, 11, 962, 1988.
2242	A New Barium Titanium Sulphide Ba <sub>3</sub> TiS <sub>5</sub>	佐伯 昌宣・小野田みづ子	Mat. Res. Bull. 23, 7, 1027, 1988.
2243	分析電子顕微鏡討論会	板東 義雄	金属 10月号 1988.
2244	Fundamentos do processamento de cerâmicas covalentes	長谷川安利・広田 和士 岡村富士夫・田中 英彦	Int. INT. 20, 41, 28, 1988.
2245	マシュマロみたいな粘土	中沢 弘基	BOUDARY 11月号 1988.
2246	Determination of Space Group and Refinement of Structure Parameters for La <sub>2</sub> CuO <sub>4-8</sub> Crystals	山田 和芳・浅野 肇 工藤 栄亮・泉 富士夫 遠藤 康夫・小田 研 津田 健治・日高 義和 田中 通義・鈴木 実 国生 公一・村上 敏明	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 7, 1132, 1988.
2247	TIME-OF-FLIGHT Neutron Powder Diffraction Study of the LaNi <sub>5</sub> D <sub>3</sub> Structure	早川 博・新 重光 野村 勁・浅野 肇 石堂 善彦・泉 富士夫 秋葉 悦男・渡辺 昇	J. Leso-common Met. 143, 315, 1988.

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2248	High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in 20 K Superconducting Oxide $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$	松井 良夫・竹川 俊二 堀内 繁雄・梅園 明弘	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 10, L1873, 1988.
2249	Growth Conditions of High Purity TiC Single Crystal Using the Floating zone Method	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Cryst. Growth 92, 8, 1988.
2250	表面フォノン	大島 忠平・相沢 俊	応用物理 57, 11, 1698, 1988.
2251	Penrose Patterns and Related Structures II Decagonal Quasicrystals	山本 昭二・石原 慶一	Acta Cryst. A 44, 707, 1988.
2252	Single Crystal Growth of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_4$ Solid Solutions and their Mössbauer Effect	羽田 肇・磯部 光正 渡辺 明男・白崎 信一	J. Crys. Growth 92, 155, 1988.
2253	An Apparent Sintering Mechanism Depending on the Fabrication History of a Powder	池上 隆康	日本セラミックス協会学術論文誌 96, 10, 1037, 1988.
2255	破壊機構の解明	田中 英彦・板東 義雄 猪股 吉三	ファイナセラミックス次世代研究の歩み 894, 1988.
2256	Preparation of Superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid Quenching	下村 周一・高橋紘一郎 太田 正恒・渡辺 昭輝 清藤 雅宏・細野 史一	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 10, L1890, 1988.
2257	Enhancement of $J_c$ in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_{1.1x}\text{Ba}_{2-0.1x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	岡井 敏・小菅 道和 高橋 恒・太田 正恒	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 10, L1843, 1988.
2258	Raman Studies of $(\text{Ta}, \text{Mo})_{1+x}\text{S}_2$ ( $x = 0.05$ ) Solutions	石井 紀彦・佐伯 昌宣	Solid State Comm. 67, 9, 895, 1988.
2259	ダイヤモンドコーティング技術の現状	加茂 睦和	機械と工具 11月号 1988.
2260	割れ破壊の臨界応力	猪股 吉三	表面科学 9, 8, 27, 1988.
2261	Luminescence Lifetimes in Halogen Bridged Mixed Valence Metal Complexes	和田 芳樹・江良 皓	Solid State Comm. 67, 10, 953, 1988.
2262	Growth Mechanism of Boron Films and Whiskers with the Assistance of Atomic Hydrogen in a Low Pressure $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{He}$ Plasma	山下 正廣 小松正二郎・守吉 佑介	Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 1, 321, 1988.
2263	Unit cell dimensions of the $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ series pyroxenes formed at atmospheric pressure	大橋 晴夫	J. Min. Petr. Econ. Geol. 83, 10, 440, 1988.
2264	Photoemission Satellites and Their Implications for the Electronic and Magnetic Properties of 3d Transition-Metal Compounds.	藤森 淳	Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems 81, 1988.
2265	Diamond from Shocked Magnesite	関根 利守	Naturwissenschaften 75, 462, 1988.
2266	Preparation of a composite powder of the system SiC-AlN	三友 護・堤 正幸 岸 幸男	J. Mat. Sci. Lett. 7, 1151, 1988.
2267	Influence of powder characteristics on gas pressure sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4$	三友 護・N. Yang 岸 幸男・板東 義雄	J. Mat. Sci. 23, 3413, 1988.
2268	Intercalation of a Triethylenetetraminated Cyclodextrin by $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^+$ , $\text{Zn}^+$ , and $\text{Cu}^+$ Montmorillonites	木島 剛・中沢 弘基 小林美智子	Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 4277, 1988.
2269	酸化物超伝導体の酸素欠陥と超伝導特性	室町 英治	日本応用磁気学会誌 12, 5, 576, 1988.
2270	Deposition of Diamond from Thermal Plasma	松本精一郎	MRSシンポジウムExt. Abst. 119, 1988.
2271	Structural Aspects of the New One-Dimensional Ionic Conductors: $\text{A}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$ ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ and $\text{Cs}$ , $x \leq 2$ )	渡辺 遵・藤木 良規 吉門 進三・大鉢 忠	Solid State Ionics 28-30, 257, 1988.
2272	NMR Study of $\text{Ba}^{2+}$ Ion Motion in One-Dimensional Ionic conductor with Hollandite-Type Structure	小野田義人・恵良田知樹 渡辺 遵・吉門 進三 藤木 良規・大鉢 忠 工道 幸嗣・谷口 一郎	Solid State Ionics 28-30, 179, 1988.
2273	バイオセラミックスとしての水硬性アパタイト	門間 英毅	FC Report 6, 12, 475, 1988.
2274	陽極酸化皮膜の高機能化	和田 健二	表面科学 9, 9, 727, 1988.
2275	Growth of SiC Whiskers from SiC Particles	榎村 昭男・田中 英彦 猪股 吉三	Sintering '87 1, 55, 1988.



登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2276	Synthesis of BETA-SiC Powder from Ethylsilicate-Phenalic Resin	田中 英彦・倉地 育夫	Sintering '87 1, 67, 1988.
2277	天然ルチル及びアナターゼ精鉱を使用した K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> 繊維とその関連複合繊維の合成 —K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 繊維の誘導体として—	藤木 良規・三橋 武文	日本セラミックス協会学術論文誌 96, 11, 1109, 1988.
2278	Design and Calibration of a Rapid Quench Hydrothermal Apparatus	山田 裕久・藤田 武敏 中沢 弘基	日本セラミックス協会学術論文誌 96, 11, 1041, 1988.
2279	Microstructural investigation and indentation response of pressureless-sintered $\alpha$ - and $\beta$ -SiC	R.H.J. Hannimk 板東 義雄・田中 英彦 猪股 吉三	J. Mat. Sci. 23, 2093, 1988.
2280	Preparation of $\alpha$ -Sialon Powders from Alkoxide-Derived oxides	三友 護	Sintering '87 2, 1082, 1988.
2281	4f-derived photoemission and 4f-ligand hybridization in light rare-earth	藤森 淳・加藤 博雄 宮原 恒晃・福谷 博仁 小出 常晴・佐藤 繁 設楽 哲夫	Physical Review B 38, 11, 7789, 1988.
2282	Effect of W Doping on the Growth of TiC Crystal by the Floating Zone Method	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Cryst. Growth 92, 359, 1988.
2283	水酸アパタイトのピロリン酸カルシウムによる加熱分解反応	門間 英毅	Gypsum & Lime No. 218, 35, 1989.
2284	Crystal Growth of Cubic Boron Nitride Using Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> Solvent Under High Temperature and Pressure	鏡田 誠・神田 久生 赤石 實・貫井 昭彦 大沢 俊一・山岡 信夫	J. Cryst. Growth 94, 261, 1989.
2285	Single Crystal Growth of the Superconductor Bi <sub>2.0</sub> (Bi <sub>0.2</sub> Sr <sub>1.8</sub> Ca <sub>1.0</sub> )Cu <sub>2.0</sub> O <sub>8</sub>	竹川 俊二・野崎 浩司 梅園 明弘・小須田 幸助 小林美智子	J. Cryst. Growth 92, 687, 1988.
2286	セラミックス粉末の表面挙動と測定方法	池上 隆康	潤滑 33, 12, 874, 1988.
2287	Crystallization of 107K Superconducting Phase and Partial Melting in the Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System	小野 晃	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 12, L2276, 1988.
2288	MgOの転位	守吉 佑介	Gypsum & Lime 218, 41, 1989.
2289	レーザーフラッシュ法における非線形回帰分析と熱拡散率測定	三橋 武文・牟田 史仁 千葉 利信・藤木 良規	理学電機ジャーナル 19, 16, 1988.
2290	セラミックスの熱伝導率測定法	三橋 武文	ニュークラス 4 266, 1988.
2291	Geometrical Relations of Various Modulated Structures in Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors and Related Compounds	松井良夫・堀内 繁雄	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 12, L2306, 1988.
2292	衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成	関根 利守	工業火薬 49, 4, 257, 1988.
2293	Microstructure of U-Mo and U-W Oxides Investigated by Means of High-Resolution Electron Microscopy	N.D. Zaklarov M.A. Gribelguk B.K. Vainstein L.M. Kovba 堀内 繁雄	Acta Cryst. A 44, 11, 821, 1988.
2294	Effect of Solvent Metals Upon the Morphology of Synthetic Diamonds	神田 久生・大沢 俊一 福長 脩・砂川 一郎	J. Cryst. Growth 94, 115, 1989.
2296	X-ray photoemission and Auger-electron spectroscopic study of the electronic structure of intercalation compounds MxTiS <sub>2</sub> (M=Mn, Fe, Co, and Ni)	藤森 淳・菅 滋正 根岸 寛・井上 正	Physical Review B 38, 6, 3676, 1988.
2297	Synthesis of Sintered Diamond with a High Electrical Resistivity and High Hardness	赤石 實・山岡 信夫 田中 順三・大沢 俊一 福長 脩	Materials Sci. and Engineering A 105/106, 517, 1988.
2298	電子技術総合研究所低速陽電子研究施設の概要	山崎 智久・千葉 利信 鈴木 鉄夫・赤羽 隆弘 千脇 良一・塩谷 亘 富増多 光國・谷川庄一郎 松井 輝夫 前田 良夫・竹川 俊二 田中 弘・室町 英治 堀内 吉秋・梅園 明弘 繁雄・井部 克彦	放射線 15, 2, 78, 1988.
2299	Applications of High Resolution Electron Microscopy to the Modulated Structures in Bismuth-Based Superconducting Oxides	堀内 繁雄	JEOL NEWS 26, 2, 16, 1988.

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2300	Compositional Dependences of the Superconducting Transition Temperatures of the Low-Tc Bi-Pb-Sr-Ca-Cu Oxides	小野 晃	Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1, L54, 1989.
2301	Characterization of Newly Synthesized Novel Graphite Films	K.M. Krishnan J. Kouvetakis 佐々木高義 N. Bartlett	Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121, 527, 1988.
2302	Apatite Porous Ceramics Prepared by the Hydration and Hardening Method	門間 英毅・高橋 卓二 牛尾・添田・清沢	Sintering '87 2, 1314, 1988.
2303	Structure Refinement of $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ with Neutron Powder Diffraction Data	泉 富士夫・室町 英治 中井 祐輔・浅野 肇	Physica C 157, 1, 89, 1989.
2304	Identification of the Superconducting Phase in the Nd-Ce-Sr-Cu-O System	室町 英治・松井 良夫 内田 吉茂・泉 富士夫 小野田みつ子・加藤 克夫	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 12, L2283, 1988.
2305	ビスマス系超伝導酸化物の電子線照射による表面生成物の高分解能電子顕微鏡観察	松井 良夫・竹川 俊二 前田 弘・室町 英治 田中 吉秋・堀内 繁雄	表面技術 40, 1, 74, 1989.
2306	Band Effect on Inelastic Scattering of Low-Energy $\text{He}^+$ from Ionic Crystals	左右田龍太郎・相沢 俊 大島 忠平・石沢 芳夫	Phys. Rev. Lett. 61, 23, 2705, 1988.
2307	Unusually simple crystal structure of an Nd-Ce-Sr-Cu-O superconductor	澤 博・渡辺 肇 鈴木誠一郎 Uchida Shin-ichi 国生 公一・渡辺 秀純 浅野 肇・秋光 秀樹 泉 富士夫・松原 秀樹 室町 英治 君塚 昇・毛利 尚彦	Nature 337, 6205, 347, 1989.
2308	Structural Classification of $\text{RAO}_3(\text{MO})_n$ Compounds (R=Sc, In, Y, or Lanthanides; A=Fe(III), Ga, Cr, or Al; M= Divalent Cation; n=1-11)	岡井 敏・高橋 恒	J. Sol. State Chem. 78, 98, 1989.
2309	Preferred Orientation Relationship between B1 and Induced B2 Structures of BaS under Hydrostatic plus Uniaxial Pressures	松井 良夫	J. Phys. Soci. Jpn. 58, 1, 204, 1989.
2310	酸化物超伝導体の欠陥構造と界面構造——高分解能電子顕微鏡観察——	佐伯 昌宣・小野田みつ子	表面 27, 1, 51, 1989.
2311	New Barium Tantalum Sulphides Part 1, $\text{Ba}_9\text{Ta}_4\text{S}_{20}$	加藤 克夫・室町 英治 小須田幸助・内田 吉茂	Mat. Res. Bull. 24, 1, 41, 1989.
2312	Die Struktur des Erdalkalimetall-Oxocuprats, $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$	嶋津 正司	Acta Cryst. C 44, 1881, 1988.
2313	Fe:LiNbO <sub>3</sub> 結晶の光誘起複屈折変化	関根 利守	光学 18, 3, 150, 1989.
2314	Dynamic decomposition products of adamantane	小泉 昭久・室町 英治 前田 裕宣・石 軍 番場 成彦・清水 一明 円山 裕・味野 道信 山崎比登志	J. Mat. Sci. Lett. 8, 61, 1989.
2315	EXAFS Study on Fe-Doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	洪 時明・赤石 實 神田 久生・大沢 俊一 山岡 信夫・福長 脩 和田 弘昭・小野田みつ子	Jpn. J. Appl. Phys. 28, 2, L203, 1989.
2316	Behaviour of cobalt infiltration and abnormal grain growth during sintering of diamond on cobalt substrate	加茂 睦和・茶碗谷 仁 田中 高穂・佐藤洋一郎 瀬高 信雄	J. Mat. Sci. 23, 3821, 1988.
2317	On the Preparation and Structure of the Compound $\text{Ta}_3\text{S}_8$	堀内 繁雄・正田 薫 堤 正幸・小須田幸助 野崎 浩司	Mat. Res. Bull. 24, 2, 191, 1989.
2318	ビスマス系高温超伝導酸化物の変調構造の高分解能電子顕微鏡観察	大沢 吉直・後藤 義人 小野田みつ子	日本結晶学会誌 31, 1, 8, 1989.
2319	Growth of Diamond on Single Crystals of Tungsten Carbide in Microwave Plasma	小野田みつ子 岩崎 安宏・赤津 真 広田 和士	Mat. Sci & Engineering A 105/106, 535, 1988.
2320	Crystal Growth of the High-Tc Superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System	野崎 浩司	ISIJ International (日本鉄鋼協会欧文誌) 29, 3, 209, 1989.
2321	Preparation and Characterization of $\text{BiTaS}_3$ a New Layered Ternary Sulfide <sup>1)</sup>	小野田みつ子	Chem. Lett. No. 3, p. 523, 1989.
2322	超高温装置に関する研究	岩崎 安宏・赤津 真 広田 和士	圧力技術 25, 2, 36, 1987.

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2323	Formation and Crystallization in the Glasses Containing Shirasu, Yttria-Concentrate, Calcium Oxide and Zinc Oxide, and Application of the Glass to the Machinable Glass Ceramics	小谷 和夫・牧島 亮男 浅見 光昭	日本セラミックス協会学術論文誌 97, 2, 95, 1989.
2324	Characterisation of epitaxial diamond films on variously orientated diamond substrates using low-energy electron diffraction, Auger electron emission and Rutherford backscattering	H.G. Maguire T.E. Derry W.S. Brooks J.P.F. Sellochop	South African J. Sci. 84, 696, 1988.
2326	金属酸化物微粒子の焼結—圧粉体の焼結現象	加茂 睦和 池上 隆康	超微粒子開発応用ハンドブック p. 345, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 3, L493, 1989.
2327	Preparation and Properties of a Layered Copper Oxide $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Y}_{1-u}\text{Ca}_u\text{Cu}_2\text{O}_y$	小野 晃	Photon Factory Activity Report. 6, 225, 1988.
2328	In-SITU Measurement of the Lattice Constant of Wustite Solid Solution Under High Pressure	関根 利守・亀掛川卓美 下村 理・八木 健彦	Gypsum & Lime 219, 107, 1989.
2329	無機イオン導電体の応用	藤木 良規	Jpn. J. Appl. Phys. 28, 3, L386, 1989.
2330	Low-Temperature Electron Microscopy of a $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ Superconductor	堀内 敏雄・正田 薫 岩槻 正志・原田 嘉晃 松井 良夫 大橋 晴夫・大沢 俊一 佐藤 晃	J. Min. Petr. Econ. Geol. 84, 2, 70, 1989.
2331	Unit cell dimensions of the $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ series spodumenes formed at 60 Kbar pressure	三島 修・江良 皓	化学と工業 42, 3, 451, 1989.
2332	立方晶窒化ホウ素p-n接合による紫外線発光ダイオードの実現	泉 富士夫	理学電機ジャーナル 20, 42, 1989.
2333	統合化リートベルト解析システムFAT-RIETANの世界 ——理学版のユーザーへのメッセージ——	佐々木高義・藤木 良規	Gypsum & Lime 219, 45, 1989.
2334	ホウ素・炭素・窒素の二元素または三元素からなる新しいグラファイト類縁化合物	月岡 正至・増尾 翼 嶋津 正司・中村 武	Modern Phys. Lett. B 3, 6, 465, 1989.
2335	Preferable Orientation of Crystalline Thin-Film of Modified BNN System	月岡 正至・増尾 翼 嶋津 正司・中村 武	Modern Phys. Lett. B 3, 5, 387, 1989.
2336	Film Fabrication and Optical Properties of Amorphous Thin-Film of Modified BNN ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ) System	鳥海幸四郎・和田 芳樹 三谷 洋興・板東 俊治 山下 正廣・藤井 有起	J. American chem. Soc. 111, 2341, 1989.
2337	Synthesis and Crystal Structure of a Novel One-Dimensional Halogen-Bridged $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-X-Ni}^{\text{III}}$ Compound, $\{[\text{Ni}(\text{R}, \text{R-chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2\}_\infty$	佐々木 聰・井上善三郎 井伊 伸夫・竹川 俊二 中島 信一・和田 厚夫 井上善三郎 井上善三郎・佐々木 聰 S. Dallaire・井伊 伸夫 竹川 俊二	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2, L206, 1988. J. phys. Soc. Jpn. 56, 9, 3375, 1987. Ceramic Superconductors II: Research Update 69, 1988. ISTECジャーナル 2, 1, 25, 1989.
2338	Ionic States of Copper Atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$	泉 富士夫	
2339	Raman Scattering from Anisotropic Phonon Modes in $\text{SiC}$ Polytype		
2340	Localized Electrons in Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.93}\text{O}_{6.38}$		
2341	粉末中性子回折と超電導研究との接点		

☆ M E M O ☆

研究会

6月5日、第43回結合状態研究会が「 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の低温及び室温での結晶構造」の議題で開催された。

6月20日、第52回結晶成長研究会が「ゼオライトの結晶化学——最近の動向——」の議題で開催された。

6月27日、第5回新物質探索研究会が「赤外反射スペクトルによる $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ の相転移の研究」の議題で開催された。

人事異動

貫井昭彦 (第9研究グループ総合研究官)

研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職の併任を解除する。

門間英毅 (第15研究グループ主任研究官)

研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職に併任する。(以上平成2年5月1日付)

君塚昇 (第14研究グループ総合研究官)

未知物質探索センター総合研究官に配置換え第14研究グループ総合研究官に併任する。

毛利尚彦 (第14研究グループ主任研究官)

未知物質探索センター主任研究官に配置換え大橋晴夫 (第9研究グループ主任研究官)

未知物質探索センター主任研究官に配置換え

小玉博志 (第4研究グループ主任研究官)

未知物質探索センター主任研究官に配置換え

梅原雅捷 (第4研究グループ主任研究官)

未知物質探索センター主任研究官に配置換え

渡辺昭輝 (第4研究グループ主任研究官)

未知物質探索センター主任研究官に配置換え

(以上平成2年6月8日付)

和田芳樹 (第6研究グループ研究員)

第6研究グループ主任研究官に昇任させる

若桑睦夫 (第9研究グループ研究員)

第9研究グループ主任研究官に昇任させる

左右田龍太郎 (第12研究グループ研究員)

第12研究グループ主任研究官に昇任させる

(以上平成2年7月1日付)

### 海外出張

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「第1回ダイヤモンド及びダイヤモンド状炭素膜コーティングに関するヨーロッパ会議」のプログラム委員会出席のため、平成2年5月6日から平成2年5月13日まで、スイス国、オーストリア国へ出張した。

第1研究グループ主任研究官羽田肇は、「酸化セラミックスの研究指導」のため、平成2年5月10日から平成2年5月20日まで、マレーシア国へ出張した。

第1研究グループ主任研究官渡辺明男は、「酸化セラミックスの研究指導」のため、平成2年5月17日から平成2年9月14日まで、マレーシア国へ出張した。

無機材質研究所長瀬高信雄は、「ダイヤモンド薄膜の科学と技術」のワークショップにおいて招待講演を行うため、平成2年5月21日から平成2年5月26日まで、アメリカ合衆国へ出張した。

第9研究グループ主任研究官井上悟は、「セラミックス研究(ガラス)の研究指導」のため、平成2年5月27日から平成2年6月9日まで、マレーシア国

へ出張した。

第6研究グループ佐藤忠夫は、「第1回材料とプロセスに関する東西ヨーロッパ交流会議参加発表」のため、平成2年6月9日から平成2年6月20日まで、フィンランド国へ出張した。

第10研究グループ主任研究官広田和士は、「アパタイト焼結体の複合化に関する研究調査及び第1回CIMTECセラミックス世界会議及び人工骨に関するサテライトシンポジウム参加講演」のため、平成2年6月10日から平成2年7月6日まで、イタリア国、フランス国へ出張した。

第1研究グループ主任研究官羽田肇は、「第7回CIMTECセラミックス学会議で参加発表」のため、平成2年6月22日から平成2年7月2日まで、イタリア国へ出張した。

第14研究グループ主任研究官赤羽隆史は、「第4回国際低速陽電子ビーム技術ワークショップで講演及び大学及び研究所を訪問し、調査、討論」のため平成2年6月25日から平成2年7月11日まで、カナダ国、アメリカ合衆国へ出張した。

第4研究グループ総合研究官堀内繁雄は、「第7回CIMTEC世界セラミックス学会議で特別講演及び大学訪問し研究討論」のため、平成2年6月26日から平成2年7月8日まで、スイス国、イタリア国へ出張した。

### 外国人の来所

5月11日 Alan Dunn他1名 米国商務省基礎資材局次官補代理他

5月16日 楊 南如 中国南京化工学院教授

5月31日 Lyle Schwartz他11名 米国ダイヤモンド技術調査団

5月31日 T.F.J. Nassiff アルゼンチンConsejo Nacional de Investigaciones Cientificas Y Tecnicas, Directora

6月5日 バラステ他1名 ソ連タリン大学超伝導体研究所長他

### 受賞

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
佐藤忠夫 北見喜三	業績表彰 日本セラミックス協会 セラモグラフィック賞銀賞	菱面体晶窒化ほう素の合成法の研究 セラミックスに関する顕微鏡写真	平成2年5月19日 平成2年5月24日
横山政人	〃	〃	〃

発行日 平成2年7月1日 第122号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351