

# 無機材研ニュース

第133号

平成4年5月

## 平成4年度研究課題

当研究所では、耐熱材料、電子材料、超硬材料等の優れた特性を有する新材料として期待されるセラミックス等非金属無機材質についての研究を推進している。すなわち、耐熱性、耐食性、高硬度性、電磁気特性(半導体、誘電性等)、光学特性、触媒能等において優れた特性を持った種々の非金属無機材質を創製するための研究を行っている。

平成4年度においては、新たに3研究グループの再編成を行い、これを含め15の研究グループと2つのステーション、未知物質探索センター及び特別研究官によりこれらの研究を効率的、組織的に遂行する。

更に、これまで得られた成果の応用化を促進するため、昨年度に引き続き3テーマの特研を行っている。

□内は、再編成研究グループ  
グループ研究(経常研究)

第1研究グループ(複合ジルコニウム酸化物： $\text{ZrO}_2\text{-MO}_x$ )

- (1) 粉末合成に関する研究
- (2) 焼結と合成に関する研究
- (3) 高次構造制御と物性に関する研究

第2研究グループ(複合銀硫化物： $\text{Ag-M-S}$ )

- (1) 相関係及び合成に関する研究
- (2) 構造及び相転移に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第3研究グループ(窒化けい素： $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

- (1) 高靱性セラミックスの合成に関する研究
- (2) 微構造の評価に関する研究
- (3) 破壊機構に関する研究

第4研究グループ(ビスマス基オキシ弗化物： $\text{Bi-M-O-F}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) キャラクタリゼーションに関する研究
- (3) 物性に関する研究

第5研究グループ(銅ペロプスカイト： $\text{M-Cu-O}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) 厚膜、薄膜
- (3) 評価と物性に関する研究

第6研究グループ(炭窒化ほう素： $\text{B-C-N}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2)  $\text{B-C-N}$ 薄膜に関する研究
- (3)  $\text{BN-C}$ 固溶系に関する研究
- (4) 物性及び評価に関する研究

第7研究グループ(チタノガリウム酸塩： $\text{A}_x(\text{Ti, Ga})_y\text{O}_z$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) 評価と物性に関する研究
- (3) 化学性に関する研究

第8研究グループ(ダイヤモンド： $\text{C}$ )

- (1) 気相合成に関する研究
- (2) 静的高圧合成に関する研究
- (3) 動的高圧合成に関する研究
- (4) 諸性質に関する研究

第9研究グループ(テルル酸塩ガラス： $\text{TeO}_x\cdot\text{MO}_y$  Glass)

- (1) ガラス合成に関する研究
- (2) 非晶質状態—結晶状態間の可逆的相変化に関する研究
- (3) 構造状態に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第10研究グループ(アパタイト系化合物： $\text{Ca}_{10-y}\text{H}_y(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )

- (1) 結晶育成・合成に関する研究

- (2) 化学的性質に関する研究
- (3) 物性評価・要素技術に関する研究

第11研究グループ(層状ランタン複合酸化物:La-M-O)

- (1) 相平衡及び合成に関する研究
- (2) 構造に関する研究
- (3) 物性に関する研究
- (4) 準結晶等の構造解析に関する研究

第12研究グループ(炭化タングステン:WC)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 電子構造とバルク物性に関する研究
- (3) 表面物性に関する研究

第13研究グループ(希土類ガーネット: $R_3M_2X_3O_{12}$ )

- (1) 結晶界面と結晶化学に関する研究
- (2) 結晶成長に関する研究
- (3) 結晶評価に関する研究

第14研究グループ(酸化コバルト:CoO)

- (1) 結晶育成・相平衡に関する研究
- (2) 化学結合に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第15研究グループ(スメクタイト: $E_xM_{2-3}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ )

- (1) 高純度合成及び単結晶化に関する研究
- (2) スメクタイト及び関連化合物の有機・無機複合体の合成及び諸性質に関する研究
- (3) 構造、物性に関する研究
- (4) その他の化合物に関する研究

超高圧カステーション

- (1) 大容量超高圧発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高圧発生及びその場観察技術の開発に関する研究

超高温ステーション

- (1) 超高温発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高温の計測・制御技術に関する研究
- (3) 超高温の利用技術に関する研究

未知物質探索センター

- (1) 化学結合の解明、反応予測及び物性予測に関する理論的研究
- (2) 未知物質創製のデザイン及び合成に関する研究

特別研究官

- (1) cBNのオプトエレクトロニクス材料化に関

する研究

- (2) IIA-VIBとIVB-VIB(2-4-6)属化合物固溶体光材料に関する研究

- (3) レーザー分光に関する研究

新超電導材料の研究開発(超電導材料研究マルチコアプロジェクト)

- 1. 新物質探索コア
  - (1) 固相合成に関する研究
  - (2) 気相・液相合成に関する研究
  - (3) 新物質設計ソフトの開発に関する研究

2. 単結晶化コア

- (1) 塊状単結晶の育成
- (2) 薄膜単結晶用基板結晶の育成

3. 結晶構造解析コア

- (1) 局所構造に関する研究
- (2) 平均構造に関する研究
- (3) エネルギー解析に関する研究

インテリジェント材料の研究開発の推進

- 1. インテリジェント構造材料に関する研究
  - (1) 粉末の合成と焼結に関する研究
  - (2) 亀裂進展素過程の解析に関する研究
  - (3) 自己診断・自己修復機能発現化に関する研究
- 2. ガラスのインテリジェント光材料に関する研究(新規)

- (1) 光感応性非晶質物質の探索・合成に関する研究
- (2) その場状態解析に関する研究

微小重力下における材料創製研究(新規)

- (1) 結晶成長圧力セルの開発
- (2) 圧力を制御変数とした結晶成長機構の研究
- (3) 高圧下の結晶成長に係わる物性測定

無機材質特別研究

- 1. cBNのオプトエレクトロニクス材料化に関する研究
  - (1) 光・電子過程に関する研究
  - (2) 材料作成に関する研究
  - (3) 電極形成に関する研究
- 2. 放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究
  - (1) 高結晶性YB<sub>66</sub>単結晶の育成に関する研究
  - (2) YB<sub>66</sub>単結晶のX線回折法等による評価研究
- 3. 逆向型ラジカル源を用いた薄膜化技術に関する研究
  - (1) レーザー・プラズマ・ラジカルCVD装置の開発
  - (2) 薄膜等の評価、反応条件の解明

## 複合銀硫化物 (Ag-M-S) に関する研究

第2研究グループ 総合研究官 石井 紀彦

銀を含む硫化物には、銀イオンの可動性に基づく高いイオン導電性を示すものがあり、その特性を生かした固体アイオニクス材料として、二次電池電極、センシングデバイス、電気化学デバイス等への応用が期待されている。また、優れた発光特性、非線形光学特性等を示し、オプトエレクトロニクス材料として期待されているものもある。本研究グループにおいては、このように多様な特性を示す可能性を有する複合銀硫化物について、相関係の解明を中心とした結晶化学的研究を行い、組成と構造・物性の関係を明かにし、優れた特性を示す新しい化合物を合成することを目標とする。

この系の研究において、最も基本的なAg-S二元系では、安定に存在する化合物は、 $\text{Ag}_{2+x}\text{S}$ の組成のもののみである。 $\text{Ag}_{2+x}\text{S}$ は陽イオン過剰型の組成をとり、452K以上の高温相においては、高いイオン導電性を示し、また、電子導電率も大きい混合伝導体である。この化合物及び $\text{Ag}_2\text{S}$ と $\text{AgI}$ の1:1化合物で可動性の銀を有する $\text{Ag}_3\text{SI}$ 等については、銀イオンによるイオン導電性を示す基本的な硫化物として、結晶構造、物性、相転移等に関し、多くの研究が報告されている。また、層状構造のチタン、ニオブ、タンタル等の二硫化物に銀がインターカレートした系についても、銀のイオン導電性、インターカレーションの機構等に関する研究報告が多い。銀とガリウム等を含むカルコパイライト型硫化物には、非線形光学材料、電気光学材料等として優れた特性を示すものがあるが、これらについては、オプトエレクトロニクス材料という面からの研究が国内外で行われている。

このように、銀を含む硫化物に関する研究は、特定の化合物については、かなり詳しく行われているものもあるが、銀を含む多元系硫化物に関する系統的研究は少なく未解決の問題は多い。当研究所では、複合タンタル硫化物の研究において、 $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ の組成で表わされる化合物を見だし、それが高いイオン導電性を示すことを明らかにした。この化合物は、argyrodite型構造と呼ばれる複雑な結晶構造をとるが、その高いイオン導電性は銀イオンがタンタルと硫黄で作られる結晶格子の空隙にある種々のサイトに入ることができ、動きやすいことによっていと考えられる。また、この構造をとる化合物には優れた非線形光学特性を示すものもあり、各種の

有用な特性を示す硫化物の一群である。本研究グループにおいては、このような研究成果をひとつの出発点として、主として銀の他に遷移金属元素を含む多元系の硫化物に着目し、新しい化合物の合成を目指して研究を進める。

研究計画は大別して3項目に分けられる。第一は、相関係及び合成に関する研究である。 $\text{Ag-M-S}$ 系の化合物について、封管法、硫黄分圧制御法等によりその相関係を解明し、新化合物を探索することが基本となる。対象とする系としては、まずM原子としてタンタル、ニオブ、バナジウム、チタン、クロム等の遷移金属元素が入ったものから始めて研究を進める。これに加え銀を含む層状構造の硫化物等に着目し、金属イオン置換反応、インターカレーション・ディインターカレーション反応等を利用した新しい合成手法について検討し、通常の方法では合成できない新化合物の合成を目指す。また、新化合物の単結晶育成を溶融法、気相合成法等により試みるとともに、これまであまり研究されていないこの系の化合物の薄膜合成についても検討して行く計画である。第二は、構造及び相転移に関する研究である。銀等可動イオンを含む化合物に特有な可動イオンのみが一種の液体状態になった乱れた構造、及び、銀を含むインターカレーション化合物等、ホスト・ゲスト構造をとる化合物に見られる不整構造、複合結晶構造をX線回折等により評価する手法を発展させて新しい化合物の構造評価を行うとともに、相転移によるこれらの構造の変化を研究する。本研究を進めるにあたって、このような複雑な構造の評価を精確に行うことは重要なポイントのひとつである。また、イオンの可動性、相転移等に関しては、分光的手法による情報も重要になると考えられる。第三は、物性に関する研究である。 $\text{Ag-M-S}$ 系にはイオン導電性を示すもの、電子導電性を示すもの、また、M原子として遷移金属元素を含むものでは、興味ある磁気的性質を示すものもある。したがって、電気的・磁気的性質の研究のほか、拡散特性の研究、各種分光的手法による電子構造・振動構造の研究、比熱等熱的性質の研究等が必要になる。また、このような特性の相転移による変化を調べ、構造に関する知見等とあわせて、相転移の機構等の研究を進める計画である。

# 窒化けい素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) に関する研究

## 第3グループ 総合研究官 三友 護

窒化けい素の焼結体（セラミックス）は強度、熱衝撃抵抗、耐酸化性等の性質が優れているので、機械部品としての応用が進展している。しかし、脆性破壊のため強度のバラツキが大きく信頼性に欠け、また破壊の予測が困難である等の問題点がある。これは構造用セラミックスに対応する基礎科学が十分でなく、克服すべき課題が数多く残されている事が大きな原因である。そこで本研究ではセラミックスの破壊靱性を上げ、破壊しにくい材料とするため研究を中心にすえ、構造用セラミックス独自の課題を学問的に解決することを目指す。

### 研究の背景

セラミックスの基礎科学は焼結理論を基に発展して来た。従来は均一組織を前提に理論を組み立て、焼結技術もそれに対応して開発してきた。しかし、セラミックスの機械的性質（特に破壊靱性）は不均一組織ほど高いことが明らかになっている。このため構造用セラミックスの基礎科学においては不均一性の計測と制御およびその理論的取扱いが極めて重要な課題となって来た。ここで対象とする不均一性とは破壊挙動に寄与するもので、一般にはサブミクロンおよびミクロンの大きさである。つまり、マイクロ・コンポジットが主な対象である。

窒化けい素には焼結助剤として液相を生成する酸化物が必要である。液相焼結後、冷却すると液相は粒界のガラス相として固化する。このようなセラミックスでは亀裂が優先的に粒界を進行する。つまり、破壊靱性は粒子の形、大きさ、分布と密接に関連すると考えられている。特に、少数の異常成長粒子が問題となる。複合材料では強化材が同様に破壊に大きな影響を及ぼす。このように少数の部分が全体の特性を支配するのが構造用セラミックスの特徴である。しかし、セラミックス中の亀裂の進展挙動やそれに影響する因子およびその寄与の程度は十分明かになっている訳ではない。

セラミックスの典型的な脆性破壊では欠陥部分に応力が集中し、亀裂が進行する。実際の材料では破壊の条件により種々のメカニズムが共存する。そこ

で現実の破壊現象を原子レベルで観察し、理論に基づく計算結果と対比して、破壊の素過程を理解する必要がある。そして多結晶体としてのセラミックスの破壊を、素過程の総和として定量的に把握する事が重要である。

これら破壊に関する知見を高靱性セラミックスの合成に生かすには、微構造を定量的に評価し破壊力学に基づくモデル計算の結果と対応させる研究が不可欠である。微構造および破壊の研究において不均一性の評価と寄与を把握し、それを基に合成において不均一性を制御する。このように、相互の研究を関連させながら進める事により、構造用セラミックスの基礎科学に寄与できると考えている。研究の性質上、マトリックスは窒化けい素のみに限定せず、必要に応じて他の物質にも取り組む予定である。これらの研究は環境変化に対応して機能を発揮するインテリジェント構造材料の開発にも役立つと期待される。

### 研究計画

#### 1) 高靱性セラミックスの合成に関する研究

モノリシック（単一）材料の組織発現過程を理論的に解明すると共に焼結中に設計した組織に到達するためのプロセスを検討する。粒子その他の強化材を用いた複合による高靱性化についても研究する。これら高靱性化に関する研究を効率よく進めるために、組織設計の手法も検討する。

#### 2) 微構造の評価に関する研究

高靱性化の理論に対応する微構造の定量化を試みる。まず、極微小部の化学組成の決定法を検討する。また、微構造（特に不均一部分）の定量法を研究し、セラミックスの機械的特性との関係を検討する。

#### 3) 破壊機構に関する研究

亀裂先端を原子レベルで観察し、シミュレーションの結果と比較検討し、破壊の素過程を解析する。ついで、亀裂の進行過程と微構造の関係を定量的に把握し、セラミックスの破壊および高靱性化の機構を研究する。

## 層状ランタン複合酸化物 (La-M-O) に関する研究

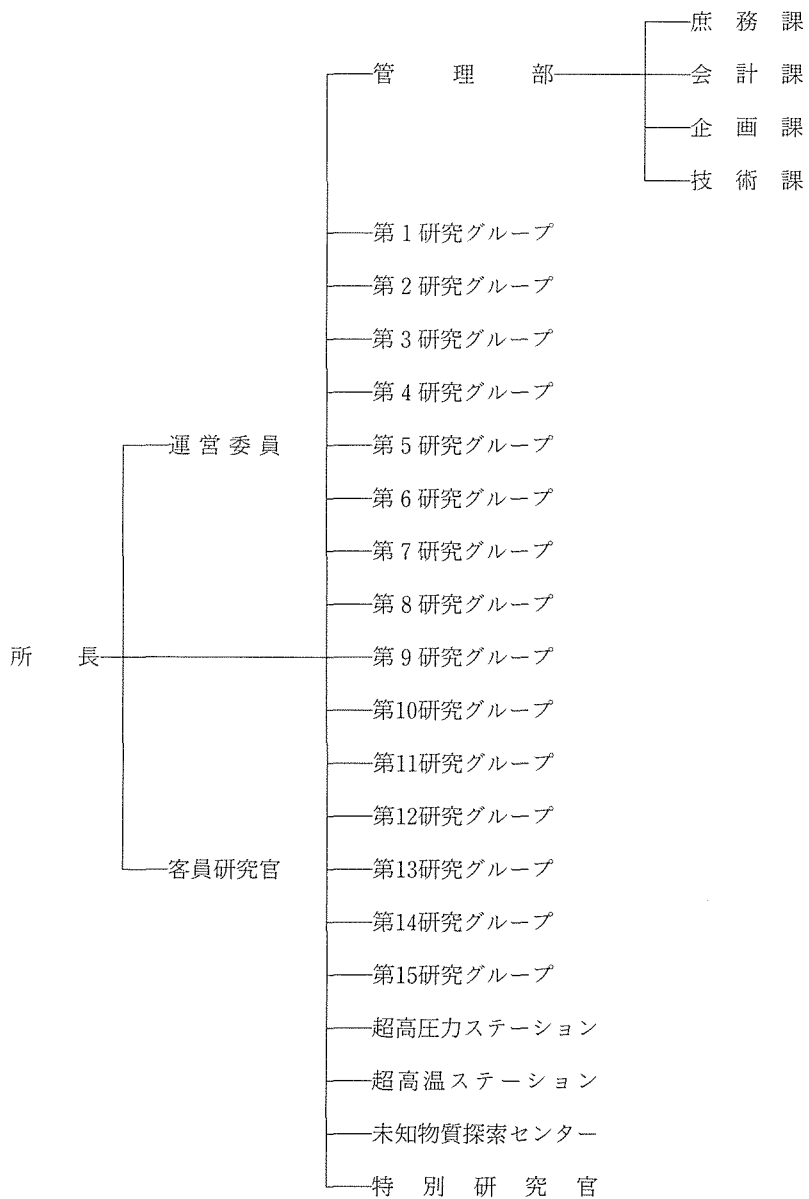
第11研究グループ 総合研究官 加藤 克夫

希土類元素の応用分野は、(a)4f電子に起因する光学的性質又は磁氣的性質の利用、(b)陽イオンとしての結晶化学的性質（価数、イオン半径、ランタニド収縮）の利用、(c)原子核の性質の利用、及び、(d)その他の応用分野に分類できるが、本研究グループでは、主として(b)の視点から希土類複合酸化物の結晶化学に関する研究を行う。希土類元素が、最近改めて脚光を浴びることとなったのは、いうまでもなく、酸化物超電導体の構成成分としての役割である。その発端となったBa-La-Cu-O系の超電導物質は、ランタンと銅の層状ペロプスカイト型酸化物( $K_2NiF_4$ 型構造)  $La_2CuO_4$ のLaの一部をBaで置換したものである。その後、 $LnRCuO$ 系超電導体 ( $Ln$ =希土類元素、 $R$ =アルカリ土類元素) が続々と誕生した。これらの化合物の構造は、Aを大きな陽イオン、Bを小さな陽イオン（例えば、銅イオン）としたとき、 $AO$ 及び $BO_2$ という組成の層が一つの結晶軸の方向に種々の仕方で積み重なったものと考えられるので、一定の規則に従うあらゆる積層様式を系統的に列挙する方法によって、未知の物質の組成、対称性及び概略の格子定数を予想することができる。また、既知の化合物をこの観点から整理概観することによって、常圧下の合成では、 $BO_2$ 層が2枚以上連続して出現することはないという規則性が知られている。本研究は、銅以外の遷移金属の複合酸化物系でも、これと同様の層状化合物群が出現するかどうかを検証することを一つの着眼点として、多成分系の相平衡実験を通じて種々の物質を合成し、その構造を解析し、物性を測定することによって、遷移金属希土類複合酸化物に関する基礎データを得ようとするものである。銅化合物についても、高酸素圧下の合成実験により、 $BO_2$ 層が2枚以上連続して出現するものなど、新化合物の合成を目指す。

酸化物超電導体の一つの特徴は、 $T_c$ が化合物の種類、酸素濃度、元素置換に強く依存することである。 $T_c$ の試料感受性を手がかりに超電導の機構解明を目指す研究は、今後も重要であり、より質の高い試料を用いたデータの蓄積が必要である。また、酸化物超電導体の常伝導相は、バンド的描像から期待されるものとは異なる物性を示し、電子相関の強い系であることが指摘されてきた。一般に、電子相関の強い遷移金属酸化物の物性は試料依存性が強く、種々の物性が出現するという意味で、興味ある研究対象である。酸化物超電導体のキー・ファクターが、層状ペロプスカイト構造（2次元性）と銅元素とであるとすれば、構造を共通にして銅元素を他の3d遷移金属元素に替えた物質の物性を調べることにより、層状ペロプスカイト型銅酸化物の特徴のより深い理解が期待できる。

グループ研究の一環として、従来に引き続き、準結晶の構造に関する研究を行う。準結晶は、1985年に発見されたもので、金属間化合物ないし合金の新しい秩序相である。結晶では許されない回転対称性（例えば、5重回転軸）を持ち、そのため原子配列に周期性を欠くが、特殊な長距離秩序（準周期）が存在する。当初は、準安定相のみと考えられたが、最近、熱力学的に安定な準結晶も発見された。欠陥の少ないものの電気抵抗は、半導体と同程度で、アモルファス相より大きい。硬くて脆いこと、Mnを含む準結晶はスピングラス転移をすることなどが知られている。周期性を前提とする従来の構造解析法、電子状態の理論などが適用できないので、理論・実験手法などの開発が要請されている。国内外の諸研究機関と協力して、試料の単結晶化を図り、精密な構造決定及び物性測定を行って、準結晶の研究、ひいては、その応用へのブレイクスルーを期待する。

無機材質研究所機構



## アラバマ大学ハンツビル校に滞在して

第13研究グループ 沢田 勉

1991年1月から1年間、宇宙開発関係在外研究員として、米国のアラバマ大学ハンツビル校の微小重力材料研究センター（Center for Microgravity and Materials Research、略してCMMR）にて、研究する機会を得た。

アラバマ州の北部にあるハンツビル市は、NASAマーシャル宇宙飛行センターと米国最大規模の宇宙博物館であるスペース・ロケット・センターで全米的に知られている。人口約17万人、ハイテク企業の研究所や工場が集まる新興都市であり、この点でつくばに似た条件を持っている。市の中心部から車で15分くらいのところにハンツビル空港があり、小都市にしては訪れやすい。しかし、市内には、鉄道、バス等の公共の交通機関はなく、車なしでは生活できない所である。

アラバマ大学は、タスカルーサとバーミンガムに文学・医学・理学部系の学科と諸施設があり、ハンツビルには主に工学系の機関がある。CMMRは所長のローゼンバガー教授以下約20名のスタッフから構成される。ここで行なわれている研究は、微小重力下の結晶成長を想定した環境流体相のコンピューター・シミュレーション、結晶成長のモンテカルロ・シミュレーション、CVD成長、溶液の拡散係数測定法の開発、高温半導体融液の粘性測定、蛋白質（リゾチーム）の結晶成長、蛋白質溶液の光散乱等々といったところで、私は、その中の光散乱のチームに加わった。研究テーマは、結晶成長条件にある過飽和溶液中の溶質分子におこるであろうクラスタリングや分子間相互作用の変化を、動的光散乱法により調べるというものである。動的光散乱法では、散乱強度の自己相関関数から拡散係数が求められる。蛋白質結晶は微小重力実験の成果が期待されている物の一つである。その中でリゾチームはモデル物質的存在で、最も良く物性が調べられており、分子量および分子直径が大きいので比較的光散乱測定のしやすい対象である。実験では、拡散係数の溶液濃度依

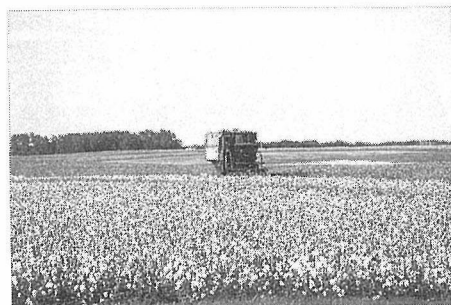
存性と温度依存性を測定し、分子間相互作用の変化に関するデータを得ることができた。動的光散乱法は、無機イオンの中にも適用できるものがあり、今後、結晶成長の分野で環境相である液体を調べる手段として、広まっていくのではないだろうか。

アラバマはいわゆる「南部」の一州であり気候、風土、人情ともに独特である。日本でも情報の多い北東部や西海岸の都会とは異なったアメリカを知ることができた。春から夏にかけては、雨の日が多く、頻繁にThunder stormが発生する。これは私にとって正に脅威であった。Thunder stormはしばしば洪水を起こし、大粒の雹を伴う。大きい場合は、ソフトボール大の雹が降るといふ。また、最悪の場合は、竜巻が発生する。私の滞在中にも竜巻警報が数度発せられ避難準備をしたことがある。幸いにも、実際の被害にあうことはなかったが、数年前、このハンツビルの市街地が竜巻に直撃されたことがある。それでも、アラバマ州は、まだそれほど発生件数が多い州ではない。また、小都市のためか、住宅地でもたくさんの野鳥を見ることができた。中でも、真っ赤な体に黒いアイ・マスクを付けたカーディナルや青く大きな体のブルージェイといった原色の派手な鳥達が、ごく普通にあちこちで見かけることができるのに感激した。恐らく、このような激しい気象環境や、日常的に見られるアトラクティブな鳥達などが、アメリカ人気質の形成に一役買っているのではあるまいか。冬には荒涼たる赤土の大地であったところが、秋になって延々と広がる綿畑であることがわかり、車で走り回り夢中になって写真に収めた。綿の収穫風景はこの地の風物詩である。ジョージア生まれの同僚が言っていた。南部には最も親切なアメリカ人が住んでいる。渡米当初は面喰らった南部訛りの英語も、今ではsouthern hospitalityとオーバーラップして恋しい。

最後に、一年間の貴重な経験の時間を与えて下さった方々に感謝いたします。



ベランダにやって来たブルージェイ



綿の収穫風景

# 半導体立方晶窒化ほう素多結晶体の高压合成

超高压カステーション 研究員 谷口 尚

Wentorf<sup>1)</sup>により初めて、立方晶窒化ほう素(c-BN)にBe、Si等の不純物を添加することによるp、n両型の半導体の合成が示された後、三島ら<sup>2)</sup>により1～3mm程度のp-n接合結晶が高压温度差法により作製され、紫外発光ダイオード(LED)としての動作が確認された。以来c-BNは、その高機能的性(pn両形の接合、高温動作、紫外線発光等)が注目されている<sup>3)</sup>が、その半導体特性や応用に関する研究は限られている<sup>4,5)</sup>。

c-BNは工業的には5GPa領域において触媒を利用して合成されている。一方、8GPa、2000℃の圧力、温度領域において直接転換法により無触媒で透光性の焼結体が得られることが赤石ら<sup>6)</sup>により明らかにされた。そこでc-BN半導性結晶の微粒子を合成し、これを更に超高压力焼結することにより、半導体特性を有するc-BN多結晶体の合成を試みた。高压プロセスにより電子デバイスを作製することは不純物の制御やコストの面で実利的ではないが、c-BNの電子デバイスとしての可能性を探ることとともに、高压焼結したc-BN粒子間の接合組織や構造に関する知見を得るうえで興味がある。現在不純物としてBe、Si、S等をドーピングした結晶粒から得られる多結晶体の合成と評価を行っているが、Beを添加した系により、 $10^4\Omega\text{cm}$ 程度の電気抵抗値を有するp型の半導性焼結体が得られた。これまでの結果の一部を紹介する。

## cBN半導性焼結体の合成

cBN結晶粒子の合成はベルト型高压装置FB60Hを用いて、ほう窒化リチウムを触媒として圧力約5

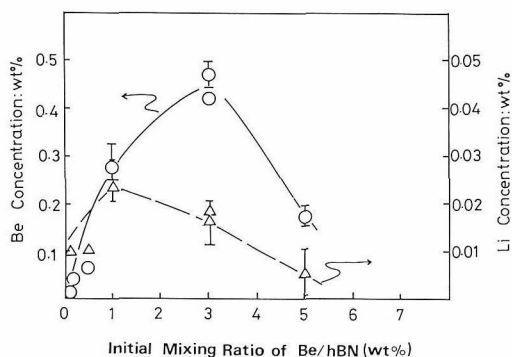


図2 ICP発光分析法により求めたcBN結晶粒子中のBe及びLiの濃度

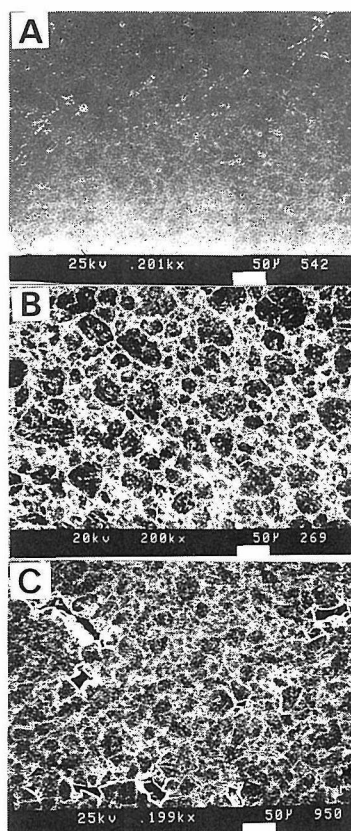


図3 BeをドーピングしたcBN焼結体表面のSEM像 (Be 5 wt%添加～1700ppm)

A: 研磨面 B: 研磨後のエッチング面(溶融NaOH) (A, B: 7.7GPa、2100℃で焼結) C:  $\text{Mg}_3\text{BN}_3$ 触媒を用いて5.5GPa、1600℃で焼結した試料を研磨後のエッチング面。

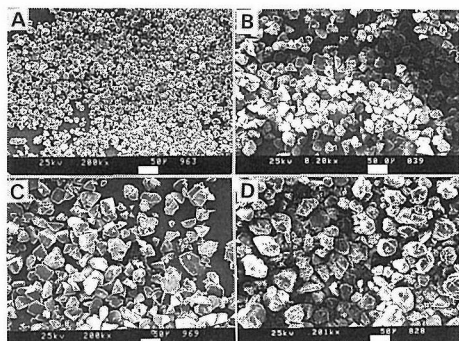


図1 Beを添加して合成したcBN結晶粒子のSEM像

A: Be 0.1wt%添加 B: Be 1 wt%添加  
C: Be 3 wt%添加 D: Be 5 wt%添加

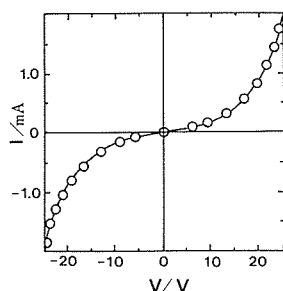


図4 Be添加c-BN焼結体のI-V特性

Be 5 wt%添加試料(～1700ppmドーパ)7.7GPa、2100°Cで焼結

GPa、温度約1700°C、30分の条件で行った<sup>7)</sup>。原料となる六方晶窒化ほう素(hBN：デンカGP)は脱酸素処理(N<sub>2</sub>気流中2100°Cで2時間処理)を施した後、触媒と混合した(7：3 wt%)。ドーパントはhBNに対して0.1～10wt%程度混合した。試料調製は全てグローブボックス内の乾燥窒素気流中で行い(乾式混合)、Mo фольカプセルに封入した後に取り出して高圧処理を行った。hBNは高温高圧下で触媒によりcBNに転換するが、この際同時にドーピングがなされる。回収した試料は化学処理等により精製、脱水した後に焼結用の原料となる。合成したcBN結晶粒子(Be添加)のSEM写真を図1に示す。Beを添加した場合、その添加量の増加に伴い粒子は粗大化する傾向(5→50μm)が見られた。BeはcBN合成触媒として通常用いられるLi、Ca、Mg等と同様にほう

窒化物を形成して、cBNの核発生、成長に何らかの影響を及ぼすものと奏される。

合成した粒子中へのドーパント濃度はICP発光分析により測定した。Beドーパについては初期の仕込量と測定された濃度との間に図2に示す傾向がえられ、本実験の条件では初期に3 wt%添加した場合に最も高い添加効率を示した。合成条件を一定に保てば、結晶粒子中のドーパ濃度は初期の仕込量により制御できると考えられる。図2には同様に求めて、触媒として用いたLiの濃度も示している。Liの濃度はBeの濃度の約10%程度の値を示している。

合成した結晶粒子をTa фольカプセルに封入し、約7.7GPa、2100°C、10分間、ベルト型高圧装置FB30Hにより高圧焼結した。通常この圧力、温度条件ではhBNは助剤無しでcBNに直接転換し、その際反応焼結により透光性の焼結体となる。本実験はcBN粒子同士の助剤無添加の固相焼結となる。回収試料はX線回折ではcBN以外の如何なるピークも見られなかった。

#### cBN半導性焼結体の評価

高圧焼結後、研削、研磨した試料表面と、研磨面を溶融NaOH(500°C程度)でエッチングした試料のSEM像の例をそれぞれ図3A、Bに示す。粒子径は高圧処理により変化していないように見られるが、粒間に微粉化した粒子が見られる。図より明らかなように粒間の特に三重点付近に空孔が残留している。固相焼結であるため、硬く、変形しにくいcBN粒子同士の空隙は十分に埋められていない。図3Cに示したのはほう窒化マグネシウム(Mg<sub>3</sub>BN<sub>3</sub>)を焼結助剤として用いて、5.5GPa、1600°Cで焼結した試料のエッチング面のSEM像の例である。Mg<sub>3</sub>BN<sub>3</sub>を助剤として用いた場合、液相の関与した焼結となりえるが、助剤が粒子界面に残留する可能性があり、また粒子の脱落等、粒子間の結合強度が若干劣る傾向が見られている。そこで多結晶体の純度の向上を目指すうえで、現在のところ助剤無添加の固相焼結により合成した試料の評価を中心に行っている。

4端子法により測定した、Beをドーパした試料のI-V特性を図4に示す。試料は超音波切断機によりダイヤモンド砥粒を用いて1×1×6 mm程度の短冊状に切り出し、スパッター法により、金電極を形成している。図に示すようにI-Vカーブは対称形で約10V程度で抵抗が減少する、バリスターに類似した特性を示す。オーミックのI-V特性を示す領域より求められる電気抵抗の温度変化を図5に示す。Beをドーパした焼結体の電気抵抗は室温で約10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup>Ω cmであり、熱起電力の測定によりP型の半導体であることが確かめられた。電気抵抗は、700°C程度迄は

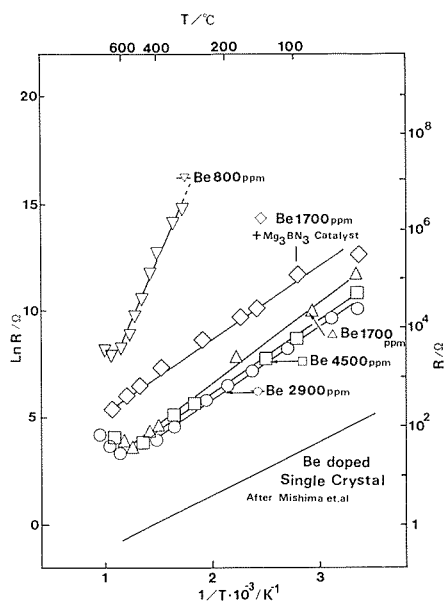


図5 半導性cBN焼結体の電気抵抗の温度依存性

単調に減少するが、その後変化が小さくなる。少なくとも700°CはcBNのキャリアの出払い領域ではない。cBNは1300°C付近より酸化が進み、1500°C付近よりhBNに逆転換するといわれている<sup>8)</sup>。電気抵抗変化の飽和がなぜこの温度領域で生じるのか不明であるが、何らかの構造の変化が粒子間或は粒子内部に生じている可能性がある。700°C迄の抵抗の温度変化より求められるサーミスター定数はBeを2000ppm程度ドーブした試料で約3200であり、通常実用に供されているものと同程度である。電気抵抗の温度変化より求められる見かけの活性化エネルギーはBeを2000～5000ppmドーブした試料で0.2～0.3eV、800ppmドーブした試料で1eV程度であった。三島らが報告しているBeをドーブしたcBN単結晶の活性化エネルギー(Be濃度は不明)は0.2eV程度<sup>2)</sup>であり、今回焼結体で求められた値と近いが、抵抗率の絶対値は焼結体の方が3桁程度大きな値を示している。cBN単結晶はドーパントが結晶内に不均質に分布し、これが精密な物性測定妨げとなっている。今回得られた焼結体は個々の構成粒子内の均質性は不明であるが、バルクの特性としては均質体として評価できる。

図4に示したI-V特性は非線形であり、ステップ状に電圧を印可して電流を測定した場合にも、印可電圧の増加に伴い抵抗値の減少が認められる。通電により試料の発熱が生じ、それに伴い抵抗が減少する可能性はあるが、予備的に通電の際の試料の温度変化を熱電対を接触させて測定したところ2mA、10秒間通電した場合の温度上昇は10°C程度であった。

非線形のI-V特性を示す代表的なセラミックスとしてZnOが挙げられるが、これは粒界に添加したBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に起因してその特性が生じ、現在その発現機構に関して様々な評価が行われている。今回合成した

cBNはBeをドーブした単相のcBN粒子を固Vの非線形性が、粒界のキャリア空乏層の形成に起因した、いわゆるバリスター特性に対応するものであるとしたら、その原因を明らかにすることにより粒界の構造に関する知見が得られる。将来cBNの半導体特性を多結晶体として引き出す上で、粒子界面の接合様式を明らかにすることは重要であると考えている。

現在までに得られている焼結体は不純物の制御や焼結方法(固相焼結)等に改善の余地が多く、また適当な電極材料の探索も充分でない。今後合成プロセスの改善等により、n型半導性焼結体等、cBN本来の特性を引き出した多結晶体の合成とその評価を行いたい。

謝辞 ICP発光分析をして戴きました本研究所技術課、矢島祥行氏に感謝いたします。

文献

- 1) R.H. Wentorf Jr. J. Chem. Phys., 36 1990 (1962).
- 2) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga, Science 238, 181 (1987).
- 3) 江良 皓、三島 修 無機材研ニュース 110 (1988)。
- 4) H.P. Bovenkerk, U.S. Patent 3735321 (1973).
- 5) V.B. Shipilo, I.P. Guseva, G.V. Leushkina, L.A. Makovetskaya and G.P. Popel'nyuk, Izv. Akad. Nauk SSSR, 22 418 (1986).
- 6) 赤石 實、佐藤忠夫、大沢俊一、山岡信夫 第30回高圧討論会講演要旨集 36 (1989)。
- 7) 谷口 尚、三島 修、大沢俊一、山岡信夫、田中順三 第32回高圧討論会講演要旨集 134 (1991)。
- 8) R.C. DeVries, G.E. Rept 72CRD178 (1972).

外部発表

投稿

| 登録番号 | 題 目                                                                                 | 発 表 者                                                     | 掲 載 誌 等                                                                                                  |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2845 | Al/Al常温接合体の組織的、機械的及び電気的特性に及ぼす接合環境の影響                                                | 板東 義雄・高橋 裕<br>高木 秀樹<br>B. Gibbesch<br>須賀 唯知<br>G. Elssner | 日本金属学会誌<br>55, 9, 1002～1010, 1991                                                                        |
| 2846 | Type conversion under hydrostatic pressure in ZnSe-ZnS strained-layer superlattices | 竹村 謙一・田口 常正<br>山田 陽一・舩本 泰章                                | Physical Review B<br>44, 4, 1801, 1991                                                                   |
| 2847 | Synthesis of Alkali-Metal-β-Gallate Crystals by Flux Method                         | 藤木 良規・佐々木高義<br>小松 優                                       | New Developments in Ion Exchange                                                                         |
| 2848 | Epitaxial Growth of cBN Crystal on Diamond                                          | 山岡 信夫・大沢 俊一<br>赤石 實・清 晴彦<br>神田 久生                         | Proceedings of the 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology<br>1057～1062, 1990 |

|      |                                                                                                                                         |                                                   |                                                                                                     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2849 | Synthesis of fine Grained Polycrystalline, Diamond Compacts                                                                             | 山岡 信夫・洪 時明<br>赤石 實・大沢 俊一                          | Proceedings of the 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology 155~160, 1990 |
| 2850 | Synthesis of diamond using non-metallic catalysts                                                                                       | 赤石 實・神田 久生<br>山岡 信夫                               | Proceedings of the 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology 111~116, 1991 |
| 2851 | Preparation and Crystal Structure of a new Barium Niobium Sulphide, Ba <sub>9</sub> Nb <sub>4</sub> S <sub>21</sub>                     | 佐伯昌宣・小野田みつ子                                       | Bulletin of the Chemical Society of Japan 64, 2923~2925, 1991                                       |
| 2852 | Crystallization of Binary Tellurite Glasses                                                                                             | 井上 悟・貫井 昭彦                                        | Proceedings of International Conference on Science and Technology of New Glasses 77~83, 1991        |
| 2853 | Morphology of Synthetic Diamond Grown from Carbonate Solvent-Catalysts                                                                  | 神田 久生・赤石 實<br>山岡 信夫                               | Proceedings of 2nd International Conference on the New Diamond Science and Technology 105~110, 1991 |
| 2854 | Cation-Exchange Properties of $\beta$ -Gallate Crystal                                                                                  | 佐々木高義・竹之内 智<br>小松 優・藤木 良規                         | New Developments in Ion Exchange 163~168, 1991                                                      |
| 2855 | Crystal structure and conductivity of a new compound, Ag <sub>7</sub> TaS <sub>6</sub>                                                  | 和田弘昭・小野田みつ子                                       | Journal of the Less-Common Metals 175, 209, 1991                                                    |
| 2856 | Sintering, Properties and Applications of Silicon Nitride and Sialon Ceramics                                                           | 三友 護・多島 容                                         | Journal of Ceramic Society of Japan創立100周年記念号 99, 10, 1014~1025, 1991                               |
| 2857 | インテリジェントセラミックスの開発                                                                                                                       | 池上 隆康・松田 伸一<br>三橋 武文・三友 護<br>渡辺 明男・門間 英毅          | 先端技術ハイライト 98, 1~2, 1991                                                                             |
| 2858 | Eu Mössbauer spectroscopy and structure of the electron-doped (Eu, La) <sub>2-x</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4-x</sub> superconductor | 吉本 護・田中 順三<br>橋本 拓也・田辺勢津久<br>鯉沼 秀臣・曾賀 直弘          | Physica C 181, 1284, 1991                                                                           |
| 2859 | Relationship between Crystal Structure and Long-Time Response to DC Electric Field in Niobium-Doped BaTiO <sub>3</sub> Ceramics         | 池田 雅昭・西山 貢佑<br>吉田真由美・泉 富士夫<br>佐藤 陽・浅野 肇           | Jpn. J. Appl. Phys. 30, 9B, 2295, 1991                                                              |
| 2860 | Residual strain in epitaxially grown ZnSe/GaAs studied by two-photon absorption spectroscopy                                            | 江良 皓・吉田 幸司<br>南 不二雄・井上 久遠                         | Applied Physics Letters 59, 6, 712, 1991                                                            |
| 2861 | Modulated Structure of Zirconium Titanate                                                                                               | 加藤 幸雄<br>山本 昭二・福長 脩<br>山田 俊幸・田中 清明<br>井川 博行・丸茂 文幸 | Acta. Crystallographica C47, 1991                                                                   |
| 2862 | Ion-Exchange Equilibrium of Uranium Ions Between Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers and Aqueous Solution               | 小松 優・佐々木高義<br>藤木 良規・矢島 祥行                         | New Developments in Ion Exchange 1537, 1991                                                         |

## メ モ

### 研究会

2月17日、第2回焼結研究会が「1)ジルコニア系相図作成の基礎的理論、2)ZrO<sub>2</sub>-希土類酸化物系相図での安定性、準安定相の問題」の議題で開催された。

2月26日、第1回光科学研究会が「cBNの電極形成と半導体特性-I」の議題で開催された。  
土類酸化物系

### 人事異動

長谷川安利 (第3研究グループ主任研究官)  
定年退職

(平成4年3月31日付)

藤木良規 (所 長)

第5研究グループ総合研究官の併任解除

第7研究グループ総合研究官の併任解除

三友 護 (第3研究グループ主任研究官)

第3研究グループ総合研究官に昇任

高橋紘一郎（第5研究グループ主任研究官）  
第5研究グループ総合研究官に昇任  
三橋武文（第7研究グループ主任研究官）  
第7研究グループ総合研究官に昇任  
猪股吉三（第3研究グループ総合研究官）  
第3研究グループ主任研究官に配置換  
畑野東一（第4研究グループ主任研究官）  
第6研究グループ主任研究官に配置換  
橋爪秀夫  
第15研究グループに採用

（平成4年4月1日付）

#### 海外出張

第3研究グループ総合研究官猪股吉三は、「日本—ブラジル科学技術協力の可能性及び協力課題についての調査」のため平成4年2月17日から平成4年2月28日までブラジル連邦共和国へ出張した。

超高圧力ステーション総合研究官山岡信夫は、「天然ダイヤモンドの成因に関する基礎的研究」のため平成4年3月21日から平成4年4月5日までオーストラリアへ出張した。

第4研究グループ主任研究官泉富士夫は、「粉末中性子回折実験を行い、超電導体の構造について討論」のため平成4年3月23日から平成4年4月5日までアメリカ合衆国へ出張した。

第6研究グループ主任研究官和田芳樹は、「半導体の超高速現象のフェムト秒レーザー分光法による研究」のため平成4年3月30日から平成5年3月29日までドイツ連邦共和国へ出張した。

第15研究グループ主任研究官藤田武敏は、「高結晶化スメクタイトに関するワークショップに参加・講演及び討論」のため平成4年3月18日から平成4年3月23日まで大韓民国へ出張した。

#### 外国人の来所

1. 来訪日時 平成4年2月5日  
来訪者名 Mr. Antonio Pedro 他7名  
ブラジル 州立サンタカタリナ大学  
材料工学課大学院生
2. 来訪日時 平成4年2月24日  
来訪者名 賀 以権 他3名  
中国 鄭州市磨料磨具磨削研究所  
長

3. 来訪日時 平成4年3月4日  
来訪者名 Paulo Jose Renato Lacerda 他6名  
ブラジル サンタカタリナ州石炭開  
発会社技術者
4. 来訪日時 平成4年3月10日  
来訪者名 袁 克興 他4名  
中国 国家科学技術委員会総企画局  
副局長
5. 来訪日時 平成4年3月18日  
来訪者名 Dr. Hayden Chen  
米国 イリノイ州立大学材料科学工  
学科教授

#### SCIENCE NOW'92

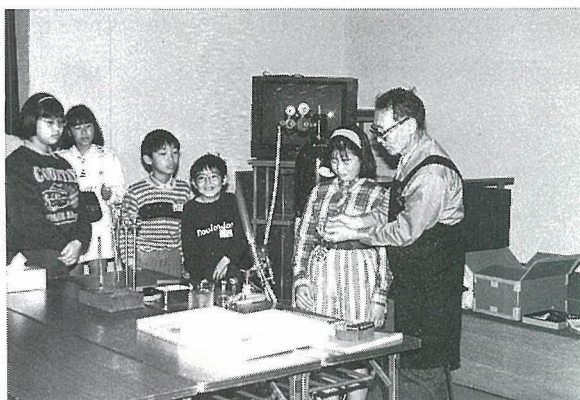
SCIENCE NOW'92（科学技術庁及び関係団体主催）は、昨年に引き続きテクノロジー・ジャパン'92（晴海・東京国際見本市会場）会場内で、4月13（火）から4月17（金）までの4日間、開催された。4日間の入場者数は、15万人を数えた。

#### 所内一般公開

当研究所は、4月17日（金）科学技術週間の一環として、超高分解能超高圧電子顕微鏡、大容量超高圧力発生装置（3万トンプレス）等の研究施設・設備の一般公開を行った。当日は496名の見学者が訪れた。

#### 特別公開（ガラス細工教室）

当研究所は、4月18日（土）科学技術週間の一環として、近隣の中学生を対象にしてガラス細工教室を行った。当日は、40名の参加者が集まりガラス細工教室を楽しんだ。



発行日 平成4年5月1日 第133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