

無機材研ニュース

第153号

平成7年9月

磁性半導体の伝導電子状態と物性

—磁気ポーラロン：概念と物性との関わり—

未知物質探索センター

主任研究官 梅原 雅捷



1. はじめに

1961年にMatthias等により強磁性半導体EuOが発見されたのを皮切りに、強磁性半導体EuS、メタ磁性半導体EuSe、反強磁性半導体EuTeが発見された。これ等のユーロピウムカルコゲナイドで総称される物質の発見は、当時の一般的信仰であった金属的伝導と強磁性との必然的な相関を否定するものとして注目を浴びた。注目を浴びたもうひとつの理由は、光励起やドーピングにより伝導電子濃度を比較的自由にコントロール出来る事、しかも伝導電子濃度、温度、及び外部磁場等の変化により、磁氣的、電氣的、光学的性質が大きく変化する事が明らかになった事による。この様に磁性半導体は、磁性と半導体としての両性質を備えており、しかも、その両性質が互に強く相互作用しているうえに、その物性が外部パラメータによりコントロール可能である事から、次世代の機能性材料への期待感のもとに研究が進展した。以下では、伝導電子と磁性を担う局在スピンの相互作用により生じる現象を理解するための新たな概念“磁気ポーラロン”について、その概念と物性との関わりに関し、筆者の研究をもとに簡単に紹介する。

2. 自己局在磁気ポーラロン

“磁気ポーラロン”とは、磁性半導体中の伝導電子が所謂、s-fあるいはd-f交換相互作用により局在スピン系を歪ませ、その結果自ら誘起した局在スピンの偏極を纏いながら運動する状態を言う。伝導電子が動く元いた場所の局在スピンの偏極は解消し、新たに移動した場所の局在スピンの偏極する。この様に、磁気ポーラロンは裸の電子の周りに局在スピンの偏極という衣を着ながら

運動するため、裸の電子と比較してその質量は増大する。特に相互作用の強い場合は自ら誘起した局在スピンの偏極に束縛されてしまう（自己局在磁気ポーラロン）。筆者達が、磁気ポーラロンの概念を提唱した頃は、磁気ポーラロンとはどのような状態なのか明らかでなく、d-f交換相互作用が短距離力であるため、やはり短距離力から形成される音響的格子ポーラロンとの類推で実験の解釈が行われてきた。筆者は、ユーロピウムカルコゲナイドの局在スピンを古典スピンとして取り扱う事により、反強磁性体に於ける一個の自己局在磁気ポーラロンの問題を厳密に解き、初めて全パラメータ領域での磁気ポーラロンの全体像と、安定条件を明らかにした¹⁾。その結果は、幾つかの点でそれまでの常識とは甚だ異なるものであった。例えば、ユーロピウムカルコゲナイドで自己局在磁気ポーラロンが実現すると、図1に示す様に、数格子定数に亘るラージポーラロンになり、かつ、ポーラロン内部の局在スピンは完全に強磁性的に揃う事が示された。また、バンド幅がd-f交換相互作用よりも小さい、狭いバンド幅の場合、ポーラロン形成の駆動力はd-f交換相互作用ではなく、伝導電子のトランスファーエネルギーが担うこと、従って、狭いバンド幅の極限では、自己局在磁気ポーラロンは、一般的に不安定になる。計算から求めた安定条件から判断すると、EuTeでは自己局在磁気ポーラロンは存在し得ない事²⁾、これに対してEuSeでは存在の可能性がかなり高い事が示される。特にEuSeでは、一個の自己局在磁気ポーラロンによって、3000-4000 μ_B の強磁性的磁化が誘起される。

自己局在磁気ポーラロンは完全結晶中に一個の伝導電

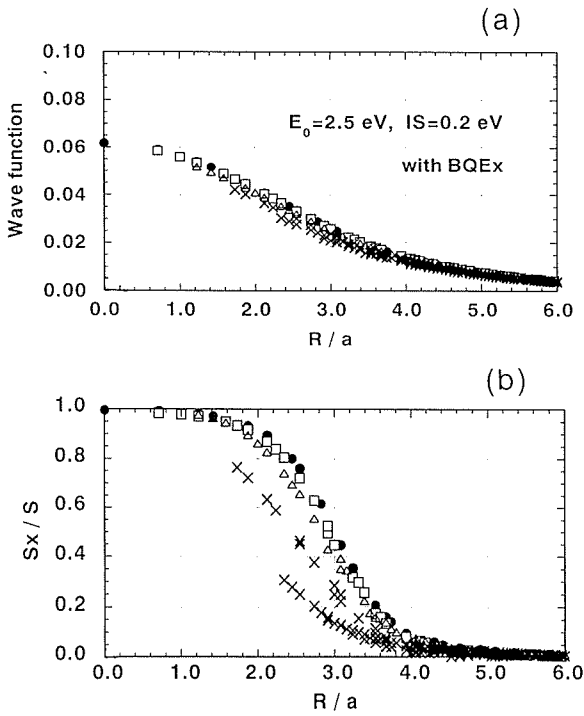


図1 EuSeに於ける自己局在磁気ポーラロン状態の計算結果。電子の波動関数を(a)に、局在スピンのx成分を(b)に、各々格子定数で規格化した局在中心からの距離で示した。伝導電子の存在しない場合の局在スピンの部分格子の方向はz方向としている。ポーラロンはラージポーラロンであり、ポーラロン内部の局在スピンは、x方向を向き殆ど完全に強磁性的に揃っている。

子が存在する場合である。自己局在磁気ポーラロンが存在し得ない場合は、伝導電子は局在せず結晶全体に広がる。現実の結晶では、必ず欠陥や不純物が存在し、伝導電子は、まずそこに束縛され、その周囲に“磁気ポーラロン”状態を形成する 경우가多い。現在までに観測されている磁気ポーラロン効果の多くはこの様な状態によると考えられる³⁾。自己局在磁気ポーラロンは欠陥の無い理想的な状態での概念であるが、自己局在磁気ポーロンの性質が明らかになった事により、関連する現象と発現機構を初めて統一的に理解出来る様になった。

3. 高密度磁気ポーラロンと非金属—金属転移

磁気ポーラロン効果が実験的に報告されている陰イオン欠陥の存在するEuTeやEuSeでは、伝導電子濃度が $10^{18}/\text{cm}^3 \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 個も存在し、低温では半導体的であるが室温以上的高温で金属的伝導が観測される。筆者はこの事実に注目し、多くの伝導電子が存在する系での金属—非金属転移と付随する高密度な磁気ポーラロン状態の出現の問題を、理論的に調べた⁴⁾。計算方法は、伝導電子に密度汎関数法を、伝導電子との相互作用の結果、不均一状態になった局在スピンの系には分子場近似を用い、系には周期性を仮定し自己無撞着なバンド計算を実行し

た。その結果次の事が明らかになった。(i)高密度な伝導電子は、通常は、結晶中を均一電子密度を保ちながら互いに運動する。(ii)しかし、電子と局在スピンの相互作用が強い場合は、(i)で述べた均一状態の不安定化が起こり、図2(a)に示す様に、伝導電子密度に強い空間依存性が現われる。その結果、伝導電子は周期的に局在化し、局在化した空間内の局在スピンを揃え、その領域を強磁性状態にする。この事は、反強磁性体中に島状に強磁性状態が実現し、そこに伝導電子が局在している状態、即ち、高密度な磁気ポーラロンの結晶化が実現している事を意味する。強磁性領域での電子と局在スピンの相互作用エネルギーの利得が、電子が局在する事による並進運動エネルギーの損失、局在スピンの歪みのエネルギーの損失、及び電子間のクーロンエネルギーの増大に打ち勝てば、この状態は安定に存在し得る。(iii)さらに伝導電子密度が増加し強磁性領域が接し出すと、一次の相転移が起こり、図2(b)に示す新しい状態が安定になる。この状態では、伝導電子は、比較的均一電子密度を保ちながら結晶全体に広がり局在スピンの強磁性状態を誘起する。しかし、通常の一様状態と異なるのは、結晶中に周期的に伝導電子の希薄な領域が存在し、そこでほぼ局在スピンの反強磁性状態が実現している。この伝導電子の希薄な領域をバブル領域と定義すれば、この状態は高密度なバブル状態の結晶化である。(iv)伝導電子状態がさらに増加すると、バブルは崩れて、結晶中が一様な伝導電子密度をもつ強磁性状態に転移する。

この様に磁性半導体中の高密度な伝導電子は局在スピンの系との相互作用の結果、特異な振る舞いを示し得る。高密度磁気ポーラロンから高密度バブルあるいは一様状

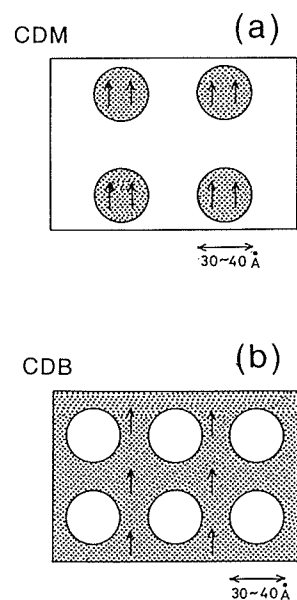


図2 反強磁性半導体中の高密度磁気ポーラロンの概念図。網目模様の領域は伝導電子濃度が濃く、局在スピンは強磁性状態、白い領域は伝導電子濃度が極めて薄く、局在スピンは反強磁性状態である。

態への転移は、同時に非金属—金属転移と関連している。また、高温での伝導電子の様状態が低温で高密度磁気ポーラロン状態に転移し得る事が示され、温度による金属—非金属転移と“高密度磁気ポーラロン”の出現との相関も明らかになった。この温度変化は、観測されているEuTeやEuSeの金属—非金属転移と低温での磁気ポーラロン効果の出現と非常に良い対応を示す。私見では、伝導電子濃度が $10^{18}/\text{cm}^3 \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 個存在するEu-rich EuSeでは、上記モデルによる濃度及び温度変化に起因する非金属—金属転移と高密度磁気ポーラロンの存在が実現している可能性が高いと思われる。尚、ここで示した伝導電子濃度の増加による系の変化する状況が、星の重力崩壊の過程で通常の原子核が中性子過剰核を経て一様核子物質へと転移する状況と極めて類似している事も、筆者により指摘されている⁵⁾。

4. 光誘起局在磁気ポーラロンとルミネッセンス

ユーロピウムカルコゲナイドでは、発光のための付活剤を加えなくとも、強いルミネッセンスが観測される。この物質の発光を最初に観測したのは、スイスのStreitとWachterで1970年頃の事であった。通常の絶縁体、半導体と異なり、d-f交換相互作用エネルギーの温度変化により50K程度の低温領域でも発光エネルギーが著しく変化する。StreitとWachterは、光励起により伝導帯に励起された電子が2. で述べた自己局在磁気ポーラロンを形成すると考え、自己局在磁気ポーラロンが発光の始状態であると主張した。この立場は、ロシアの著名な理論家‘Nagaev’によって支持された。こうして、彼らは、ユーロピウムカルコゲナイド (EuS, EuSe, EuTe) での自己局在磁気ポーラロンの存在の実験的根拠を、発光の実験に求めたのである。一方、筆者の計算によれば、2. で述べたように、少なくともEuTeでは自己局在磁気ポーラロンは存在し得ない。では、発光の始状態は何なのか？ どちらの解釈が誤りなのか？

1990年代に入り、ユーロピウムカルコゲナイドの吸収・発光の問題を再検討しようという実験的研究が阪大基礎工のグループにより開始された。筆者は、Wachter及びNagaevとの結論の相違に決着をつけるためには、彼等と同じ土俵の上に立ち発光の機構を明らかにする事が近道であると考えた。そこで、WachterやNagaevの主張する様に、発光の始状態が自己局在磁気ポーラロンであるならば、どの様な発光エネルギーの磁場依存性が期待されるかを理論的に検討し、阪大グループの実験結果と比較する事を始めた。その結果、EuTeの発光が自己局在磁気ポーラロンからの発光とすれば、外部磁場10kOe \sim 20kOe程度で、発光の始状態が自己局在磁気ポーラロンから自由状態に不連続に変化し、これに伴い発光エネルギーも不連続に変化する事が示された。一方、EuTeに対する磁場変化の実験は、実験に用いた最大磁場40kOe

まで、発光エネルギーは殆ど線型的かつ連続的に低エネルギー側にシフトし、しかも40kOeでの磁場でさえ観測されているスペクトル形状はガウス型であった。この事は、発光の始状態は磁場と共に連続的に変化し、しかも40kOeでも局在状態が始状態である事を意味しており、自己局在磁気ポーラロンからの発光と言う立場では理解出来ない。さらに電子—格子相互作用も含めて、始状態を自己局在磁気ポーラロンとしてストークスシフトを計算すると高々0.1 \sim 0.2eVと見積られ、実験での0.52eVを説明出来ない。こうして、発光の始状態は自己局在磁気ポーラロンであるという解釈は（少なくともEuTeに対して）否定された事になる。同時にこの解析から、光励起された電子に対するポテンシャルは、d-f交換相互作用に起因するもの他に、非磁性的な決して弱くないポテンシャルが存在する事が明らかになった。ユーロピウムカルコゲナイドの事情を考慮すれば、この事は、光励起の際に生成された局在4fホールからのクーロンポテンシャルが決して弱くない事を示している。この事は光の吸収過程に於いても4fホールからのクーロンポテンシャルが重要である事を意味し、吸収の終状態は5d伝導帯であるというWachter等の主張は誤りで、槽谷等の5d磁氣的励起子モデルを支持する結果になった。

これ等の結果をもとに、光励起の際に生成された局在4fホールに束縛された磁気ポーラロン状態と4fホールの周囲に誘起された格子変移を合わせ持つ状態を発光の始状態とするモデルで、EuTeとEuSeに対して発光エネルギー等の発光特性を計算した。計算結果と観測結果は、概ね良く一致し、次の事が明らかになった。(i)4fホールの周囲の格子変移を示すホワンリス因子は大きく、ストークスシフトの主要項も、4f-ホールと格子との相互作用エネルギーで決まる。(ii)発光に関する計算値は格子変移を考慮して初めて観測値を再現する。(iii)上述したEuTeの発光エネルギーの磁場依存性の実験結果もこのモデルで説明出来る。(iv)温度変化の主要因はd-f交換相互作用にある。磁気ポーラロン効果が強いEuSeでは、50Kから0kの温度範囲で、発光エネルギーは約0.15eV程度レッドシフトする。これに対し磁気ポーラロン効果の弱いEuTeでは、上記温度範囲での発光エネルギーのシフトは一桁小さい。この実験結果も、上記モデルで矛盾なく説明される。

以上から⁶⁾、ユーロピウムカルコゲナイドのルミネッセンスは、WachterやNagaevの主張する様な自己局在磁気ポーラロンからの発光ではなく、光励起の際に生成された局在4fホールに束縛され、かつ4fホールの周囲に格子変移を持つ“光誘起局在磁気ポーラロン”を始状態とするモデルで理解出来る事が明らかになった。

5. おわりに

以上、筆者の研究結果にもとづき“磁気ポーラロン”

の概念と物性との関わりを簡単に紹介した。2. で述べた自己局在磁気ポーラロンの研究を発表した頃は、“磁気ポーラロン”という概念は大多数の人にとって、非常に馴染みのないものであった。現在、この概念は、磁性半導体の分野ばかりでなく、希薄磁性半導体、高温超伝導体、磁性半金属等の磁性スピンの関与する研究分野で広く使用されるに至っている。最近、新しい結晶作成技術と相俟って、バルク結晶から薄膜構造をもつ人工的な超格子までを含めて、磁性スピンの関与する物性及びその制御技術の研究が展開されている。このような新しい舞台での“磁気ポーラロン”の概念の基礎・応用両面での

新たな展開を期待したい。

参考文献

- 1) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn, 33, 602 (1972); 40, 340 (1976).
- 2) M. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn, 50, 1082 (1981).
- 3) M. Umehara, Phys. Rev. B41, 2421 (1990); B46, 12323 (1992).
- 4) M. Umehara, Phys. Rev. B36, 574 (1987); B39, 7101 (1989).
- 5) 梅原雅捷、日本物理学会誌41, 587 (1986).
- 6) M. Umehara, Phys. Rev. B52, (1995) (印刷中).

ビスマス系無機陰イオン交換体の創製及び反応に関する研究

未知物質探索センター

総合研究官 小玉 博志



原子力発電に関連して生成される放射性ヨウ化物イオンや塩化物イオン、写真現像液中に含まれるヨウ化物イオン、各種廃液や排ガス中に含まれる有害陰イオンなど、最近、特別な環境下にある各種の陰イオンを除去する必要性が高まっている。

一方、新しい無機陰イオン交換体の合成や、これを用いて各種の陰イオンを除去する研究も少しずつ盛んになって来ているが、これまでは陽イオンを対象としたものが圧倒的に多く、陰イオンを対象とした無機イオン交換体の研究例は非常に少ない。

無機陰イオン交換体についての研究例が少ない理由の一つは交換基として作用する水や水酸基をその組成中に含む化合物の数が限られていることにある。しかも、そのうえ、そのような化合物が陰イオンに対してイオン交換性を示し、かつ種々の条件下で、安定に存在できることが必要で、そのような条件を満足する化合物の数はさらに限られる。

本研究では、このような困難な条件下で、新しい無機陰イオン交換体の生成を進めて行くには、どのような視点が有効であるかを模索しつつ、具体的物質系としてビスマス系化合物を選び、新しい無機陰イオン交換体の合成に成功した。

今回の研究で行った創製の手順としては、最初に、除去すべき陰イオンの種類を特定して、次に、これに有効な新しい陰イオン交換体の材料設計を行い、その化合物の合成を試み、イオン交換反応について調べた。

本受賞研究では、放射性ヨウ化物イオンを除去し固定化することを大きな目的とし、これに有効な新しい無機陰イオン交換体の合成を試みた。その結果、新化合物Bi₅

O₇NO₃の合成に成功した。この化合物の組成をどうしてこのようなものに決めたかについての説明は省略するが、興味のある方は文献¹⁾を参考にして頂きたい。

化合物Bi₅O₇NO₃の合成を種々試みた結果、最終的には熱分解法²⁾及び水熱法³⁾により成功した。水熱法により合成した結晶の写真を図1に示してあるが、きれいな板状結晶である。

化合物はヨウ化物イオンに対してとても良い交換性を示した。例えば、0.1mol dm⁻³のNaI溶液を用いて、ヨウ化物イオンの除去を試みた場合、50°C以上での反応は非常に早く進み、約15時間後で99.9%以上のイオンを除去できた⁴⁾。

この化合物のヨウ化物イオンに対する見かけのイオン



図1 Bi₅O₇NO₃のSEMによる結晶写真（無機材研 堀正幸氏により撮影された）

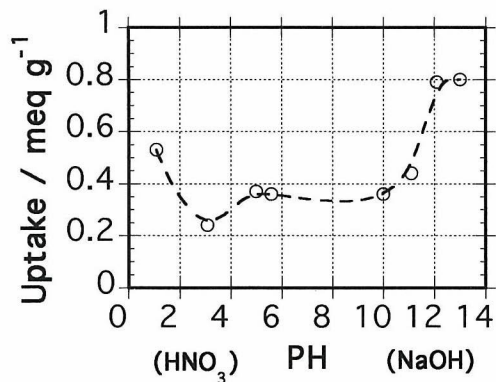


図2 ヨウ化物イオンのイオン交換容量

交換容量を種々のpH溶液中で測定した結果を図2に示す。酸性、アルカリ性、いずれの溶液中でも良好に作用することを示している⁵⁾。

参考文献

- 1) 小玉博志、第九回イオン交換セミナー講演要旨集、12 (1994)。
- 2) H. Kodama, J. Solid State Chem., 112, 27 (1994)。
- 3) 小玉博志、第39回人工結晶討論会講演要旨集、49 (1994)。
- 4) H. Kodama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 1788 (1994)。
- 5) 小玉博志、第九回イオン交換研究発表会講演要旨集、48 (1993)。

ゾルーゲルコーティングしたセラミック複合膜のアルカリ腐食に対するインテリジェント性



第9研究グループ

主任研究官 和田 健二

1. はじめに

金属アルコキシドを用いたゾルーゲル法のコーティングにより、多孔質の陽極酸化アルミニウム膜（以下多孔体と略記）に種々の酸化物を充填／被覆させたところ、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃をコーティングした複合膜ではコーティング前に比べ耐アルカリ性が2～3倍向上することを認めた。ところがZr酸化物をコーティングした複合膜では耐アルカリ性が500倍以上向上し、この原因がNaOH溶液のアルカリ腐食に対する自己修復作用に起因し、超耐アルカリ性化に関する知見が得られたので概要を紹介する。

2. 多孔体の作製とコーティングによる複合膜化

アルミニウム基板を21°C、15vol%リン酸溶液中で直流70Vを負荷し、表面に細孔径が約100～150nmで厚さが3μmの多孔体を生成させた。次にこの試料をジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、ジエチレングリコール、脱イオン水及び脱水エタノールをモル比で1：2：2：50の割合で調整した粘性の低いゾル（約1.5～1.7mPa・s）中に浸漬しディップコーティングを行った。次いで試料を3mm・s⁻¹の速度で引き上げ大気中で乾燥後、酸素雰囲気中300°C、30分間加熱処理した。

なお、多孔体の細孔をZr酸化物で充填し被覆型の複合膜を作製するためにはコーティングを繰り返す必要があるが、膜厚が3μmの多孔体では14回までは被覆されず、

15回コーティングで被覆化されることが判明した。従って1回のコーティングで細孔は200nm程度酸化物で充填される。被覆されたZr酸化物の微細構造はTEMにより観察したところ、カーボン蒸着粒子よりも微細で密な酸化物からなり、電子線回析により非晶質であることが分かった。

3. 超耐アルカリ性化とインテリジェント性

起電力式耐アルカリ測定試験器はJIS H8681に従って試作したもので、10%NaOH水溶液を複合膜に接触させ、1mVの電位が検出されるまでの経過時間を測定して耐アルカリ値とした。耐アルカリ性は多孔体が酸化物で被覆される前の複合膜では、例えば5回コーティングの場合図1(a)の曲線に見られるように6秒間起電力は0mVであるが、その後曲線は指数関数的に上昇し25秒で終点となる。常識的には多孔体の耐アルカリ曲線はこうした曲線となる。これに対して15回コーティングの被覆された複合膜では、図1(b)の曲線に見られるように起電力は109秒間も0mVであり、その後曲線は上昇するがおよそ500秒付近から逆に徐々に低下する現象が認められ、約4000秒を越すあたりから再び上昇する極めて特異な曲線が得られた。そして最終的には9336秒もの超耐アルカリ性を示した。図1(c)は図1(b)の曲線の5000秒～7000秒間を拡大した曲線であるが、電位が0.007～0.033mVの振幅で上下する小さな振動現象を表している。この原因に

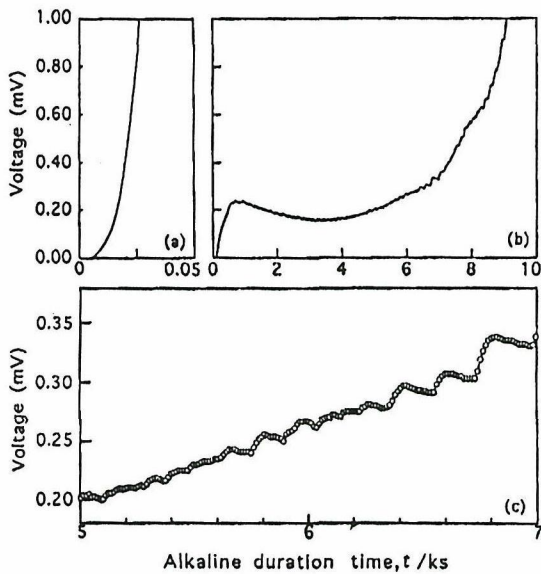


図1 複合膜の溶解時間と起電力の関係
 (a) 5回コーティング
 (b), (c) 15回コーティング

については現在検討中であるが、SEMで観察した範囲ではNaOH溶液の複合膜中への浸入経路が深くかかわっており、複合膜の微細構造と組成及び溶解によって生成した反応生成物とその再溶解などが重なり合って、起電力に変化をもたらしたと考えられる。つまり、耐アルカリ試験時の経過時間と起電力との関係に認められた二種類の振動は、複合膜のNaOH溶液に対する自己修復作用を示唆している。現在耐アルカリ性については、複合膜作製後さらに沸騰水中で水和処理することにより18000秒を越すような超耐アルカリ性が得られている。このようにゾルーゲル法により酸化物をコーティングした密着性に優れたセラミックスの複合膜に、こうした超耐化学性や表面改質などに関する新たな知見が得られたことは、今後エコマテリアル、バイオマテリアルなどの新たな分野への発展が期待できる。

微小重力下における圧力制御結晶成長

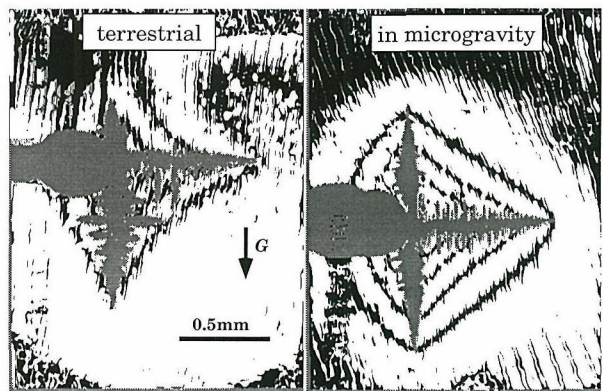


第13研究グループ

主任研究官 沢田 勉

圧力制御結晶成長は、圧力を主たる制御変数とした結晶成長の手法を意味する。特に本研究では、圧力変化により、溶液からの結晶成長の駆動力である過飽和度を変化することに焦点を当てている。すなわち、溶解度の圧力依存性を利用し、圧力変化で溶液の過飽和度を高速に制御するわけである。この方法は、通常温度変化による方法よりも、操作速度と設定される過飽和度の均一性に優れる。圧力制御の持つこのような特色を利用し、我々は、比較的速い結晶成長の様式であり、かつ、環境相の不均一性に敏感である樹枝状結晶成長を行った。結晶成長実験は、光学窓付の高圧セルを用いて行い、結晶成長過程を顕微鏡でその場観察できるようにした。実験圧力は常圧から100MPaの範囲である。「地上」の実験室で溶液からの結晶成長を行うと、結晶成長に伴う溶質濃度分布の形成により、原理的に対流の発生が避けられない。このような対流の存在は、特に結晶成長機構を追究するような実験にとっては致命的な問題となりうる。我々がとりあげた樹枝状成長においてもその例外ではなく、近年、微小重力実験の必要性が高まっていた。そこで、我々は、圧力制御による樹枝状結晶成長の実験を微小重力下で行うことになった。微小重力実験はある面では時間との戦いである。たとえば、落下塔で4.5~10秒間、

航空機で20秒間、小型ロケットで6分間の微小重力状態が得られる。本実験では小型ロケットを用いたが、このような短時間に均一な過飽和状態を作り出し、高速に変化させることができるのは、圧力制御ならではの特長である。ここで実験に用いた試料は塩化アンモニウム水溶液であり、樹枝状成長のモデル系としてよく使われる。方位決めして固定した単結晶の種から結晶成長を開始し、結晶形態の観察と、干渉光学系を用いた濃度分布の観察を行った。図は干渉縞パターンから作製した等濃度線（溶液の厚さについて積分されたもの）であり、中間階調の部分が結晶とそれを保持する部分を表わしている。左図が地上実験、右図が微小重力実験である。塩化アン



モニウムの樹枝状結晶は立方晶〈100〉方向に主枝が伸び、本実験の幾何学的配置では3本の主枝が観察できる。微小重力下ではこれらの主枝が対称に伸び、濃度分布の対称性も高い。それに比して地上実験では対流が発生し、その対称性が大きく崩れているのがわかる。地上実験における対流パターンは、トレーサーを導入した別の実験で確認されている。微小重力実験は、このように対流を抑えた条件下の実験データを与えてくれるわけであり、以上のようにして取得された微小重力実験の濃度分布の

データから、溶液からの樹枝状成長の濃度拡散場理論の検証を初めて行うことができた¹⁾。なお、本研究の微小重力実験は、NASDAの小型ロケットTR-1Aを用いて行われたものである。

参考文献

- 1) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, Phys. Rev. E51, R3834 (1995).

自己複合化窒化けい素セラミックス

第3研究グループ

研究員 西村 聡之



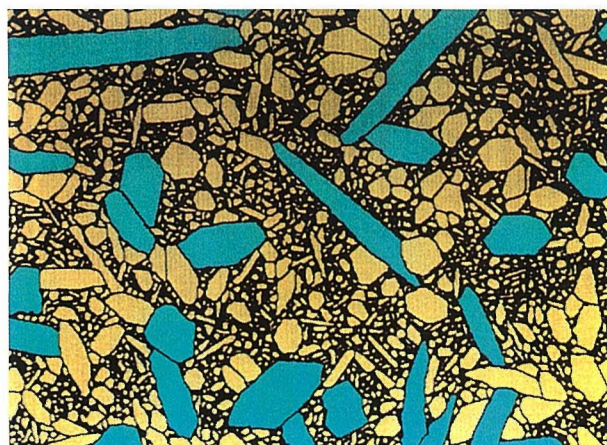
窒化けい素セラミックスは高温での強度、破壊靱性が高いため、高温構造材料としての応用が期待されている。窒化けい素セラミックスが高い靱性を示す理由はその微構造にあり、小さな粒子の中に長く伸びた粒子が分散した組織を持っている。このような微構造は焼結中に発現するので、小さな粒子を複合材料のマトリックスに、大きな粒子を強化材に見立て、我々はこのような組織を「自己複合組織」と名付けた。写真は典型的な自己複合組織をもった窒化けい素である。

これまでは焼結条件、焼結助剤などの焼結パラメータが高靱化に及ぼす影響について研究されてきたが、靱性などの機械的性質に直接影響するのは微構造である。複合材料の破壊力学モデルから計算される靱性の増加と実際の材料との対応を検討し、材料設計の基礎となるデータを得るためには微構造の定量的評価が必要である。

窒化けい素セラミックスは窒化けい素粒子、焼結助剤として添加された酸化物を主成分とする粒界ガラス相から構成されている。微構造を観察するために窒化けい素セラミックスの研磨面を $CF_4 + 7.8\%O_2$ プラズマでエッチングを行った。 CF_4 ガスのプラズマにより、窒化けい素粒子は薄く除去され、粒界相は残存する。この方法では窒化けい素粒子の形状が明瞭にわかり、画像解析が容易である。アルカリにより粒界相を溶出する化学エッチも用いられるが、エッジ効果で複雑なコントラストとなるため、画像解析には不向きである。走査型電子顕微鏡で観察し、得られた二次電子像を用いて画像解析を行った。まず窒化けい素粒子と粒界相を区別し、デジタル像に変換する。デジタル像について各粒子の長径（粒子の長さ）、短径（粒径）、各粒子の面積などを測定する。粒径とその粒径をもつ粒子の面積割合をプロットすると、2つのピークをもった分布になる。このプロットで分布の

谷になる粒径を境にして大粒径側のピークに属する粒子を強化材、小粒径側をマトリックス粒子と定義して解析する。この写真では複合組織を視覚的にとらえるため、面積値で粒子を区別して色分けしてある。大きな粒子を緑、小さな粒子を黄、粒界を黒に色分けして表示してある。黄色の小さな粒子の中に緑色の大きな粒子が均一に分散している。粒子の形状は六角柱状であるが、これは結晶構造が六方晶であることを反映している。

実際の複合組織は3次元的に分布しているが、観察しているのはその2次元断面である。しかし多くの粒子について測定を行い、統計的に処理することにより平均的な形状因子を求めることはできる。たとえば、粒子の短径は常に柱状粒子の粒径と一致するので、平均粒径、粒径分布は直接求めることができる。粒子の長さは断面から決定することは不可能であるので、見掛け上のアスペクト比（長さ／粒径）を算出し、測定したアスペクト比の大きい方から90～100%の平均値を真のアスペクト比とする。このように大きな粒子と小さな粒子それぞれについて量、大きさ、形状を定量的に評価し、その結果と



強度、韌性との関係を調べ、微構造と機械的性質の関係を明らかにするという研究を進めている。

なおこの写真は三友総合研究官、研究生であった電気

化学工業(株)の広津留秀樹氏との連名で日本セラミックス協会の平成7年度セラモグラフィック賞銀賞を受賞した。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3463	Pressure-induced structure charges in $Nd_{2-x}C_xCuO_4$ ($x=0$ and 0.165)	神山 崇・泉 富士夫 高橋 博樹 J.D. Jorgensen B. Dabrowski R.H. Hitterman D.G. Hinks・H. Shaked T.O. Mason M. Seabaugh	Physica C 229, 377-388, 1994
3464	Bond ionicity of alkaline-earth oxides studied by low-energy D^+ Scattering	左右田龍太郎・山本 一雄 速水 渉・相沢 俊 石沢 芳夫	Physical Review B50, 4733-4738, 1994.
3465	Synthesis of a new compound, $Bi_5O_7NO_3$, by thermal decomposition	小玉 博志	Journal of Solid State Chemistry 112, 27-30, 1994.
3466	Preparation of a chain-type composite crystal, Ba_xTiS_3 ($x=1.00-1.05$)	佐伯 昌宣・小野田みづ子	Journal of Solid State Chemistry 112, 65-69, 1994.
3467	セラミックスの2次元構造	田中 順三	セラミックデータブック 1994年度版33-38, 1994.
3468	SHG characteristic of Co-doped $LiNbO_3$ $LiNbO_3$ single crystal	藤本 鉄郎・月岡 正至 早稲葉恒明・堤 貞夫	Modern Physical Letters B 8, 13, 799-810, 1994.
3469	Angle-resolved photoemission study of the clean and oxygen-covered $NbC(110)$ surface	穴沢 俊久・徳光 秀造 板倉 時生・宮崎 栄三 枝元 一之・加藤 博雄 大谷 茂樹	Surface Science 317, 124-130, 1994.
3470	$SrTiO_3$ 半導体セラミックスに及ぼす還元ガス中の酸素分圧の影響	柴垣 茂樹・浜野 明弘 高尾 哲・田中 順三	Journal of the Ceramic Society of Japan 102, 9, 858-862, 1994.
3471	ビスマス化合物によるアニオン交換反応	小玉 博志	第9回イオン交換セミナー講演要旨集12-20, 1994.
3472	Valence-band spectra of α - TeO_2	末原 茂・山本 一雄 菱田 俊一・貫井 昭彦	Physical Review B50, 7981-7983, 1994.
3473	リートベルト解析雑録	泉 富士夫	マックサイエンス技報7, 15-24, 1994.
3474	Structure Changes of $PbBaSr(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu_3O_{7+x}$ on oxygen introduction into block layers	石垣 徹・山本 文子 泉 富士夫・神山 崇 浅野 肇・庄野 安彦	Physica C 231, 357-366, 1994.
3475	Synthesis, crystal structure, and electrical properties of the pyrochlores $Pb_{2-x}Ln_xRu_2O_{7-y}$ ($Ln=Nd, Cd$)	小林 弘典・菅野 了次 河本 洋二・神山 崇 泉 富士夫 A.W. Sleight	Journal of Solid State Chemistry 114, 15-23, 1995.
3476	イメージングプレートの放射光X線回析実験への応用	雨宮 慶幸・大隅 一政 竹村 謙一・村上 洋一 川田 肇	固体物理 29, 10, 789-794, 1994.
3477	Equation of state and pressure-induced phase transition of III-V nitrides	上野 昌紀・吉田 稔 小野寺昭史・下村 理 竹村 謙一	High Pressure Science and Technology-1993 557-560, 1994.
3478	Rietveld analysis of high-pressure phase of praseodymium	浜谷 望・坂本 陽 藤久 裕司・藤井 保彦 竹村 謙一・亀掛川卓美 下村 理	High Pressure Science and Technology-1993 457-460, 1994.
3479	New series of high- T_c superconductors, $GaSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n=3$; $T_c=70k$, $n=4$; $T_c=70k$) prepared at high pressure	室町 英治・磯部 雅朗	Japanese Journal of Applied Physics 33, 114-117, 1994.
3480	Direct observation of uncoated surface of insulators with scanning electron microscopy $150^\circ C$ and $500^\circ C$	池上 隆康・S. Varanasi 羽田 肇・三橋 武文	Journal of the Ceramic Society of Japan 102, 10, 972,975, 1994.
3481	Structural phase transitions in the ferromagnetic vanadium oxide NaV_6O_{11}	菅家 康・泉 富士夫 森井 幸生・秋葉 悦男 船橋 達・加藤 克夫 磯部 光政・室町 英治 内田 吉茂	Journal of Solid State Chemistry 112, 429-437, 1994.
3482	Effect of Yb^{3+} -Codoping on the upconversion emission intensity in Er^{3+} -doped ABLAN fluoride glasses under 800-nm excitation	井上 悟・貫井 昭彦 曾我 公平・牧島 亮男	Journal of the American Ceramic Society 77, 9, 2433-2436, 1994.

人事異動

簗口 正雄（管理部企画課専門職）

科学技術庁に外向

坂本 孝史（管理部技術課管財係長）

管理部企画課専門職に昇任

井伊 伸夫（第13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

三島 修（超高压カステーション主任研究官）

研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職の併任を解除

（以上平成7年7月1日付）

COE育成委員会委員の視察

8月4日（金）にCOE育成委員会委員の視察があり包括説明、現場説明及び意見交換が行われた。



外国人の来所

1. 来訪日 平成7年6月29日

来訪者名 アメリカ大使館

環境・科学技術担当二等書記官

William G. Dagglevy

2. 来訪日 平成7年7月20日

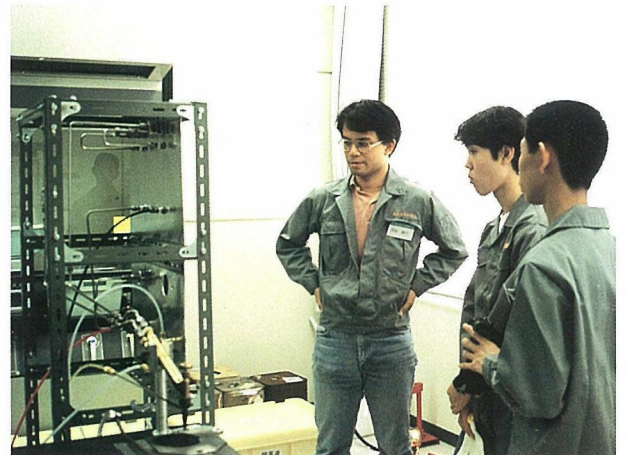
来訪者名 JICA研修員

Andres Eduardo Pinto他8名

（ブラジル鉱業技術研究所）

サイエンス・キャンプ'95

8月7日（月）～9日（水）にサイエンス・キャンプ'95が開催され、高校生10名が参加して超伝導体やダイヤモンドの合成および各種顕微鏡での観察を行った。



研究会

年 月 日	研 究 会 名	題 目
7. 7. 3	第7回焼結研究会	アルミナ単結晶粉末の特性
7. 7. 14	第2回ソフト化学研究会	グループ課題材料の合成と機能に関する話題提供と討論
7. 7. 19	第8回希土類多ホウ化物研究会	薄膜の弾性的性質
7. 8. 11	第6回微細構造研究会	合金材料の規則化過程と電顕観察

海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
大谷 茂樹	第12研究グループ	7. 6. 9～7. 6. 25	オランダ国	第9回結晶成長サマースクール参加及び第11回結晶成長国際会議参加並びに研究発表
宮沢 靖人	第14研究グループ	7. 6. 9～7. 6. 25	オランダ国	第9回結晶成長サマースクール参加及び第11回結晶成長国際会議参加並びに研究発表
北村 健二	第13研究グループ	7. 6. 17～7. 6. 29	オランダ国 ドイツ連邦共和国	第11回結晶成長国際会議出席及び研究発表並びに結晶成長に関する研究についての情報交換
沢田 勉	第13研究グループ	7. 6. 17～7. 6. 29	オランダ国 ドイツ連邦共和国	第11回結晶成長国際会議出席及び研究発表並びに結晶成長に関する研究についての情報交換
加茂 睦和	先端機能性研究センター	7. 6. 25～7. 7. 2	ポーランド共和国	立方晶窒化ホウ素及びダイヤモンドの低圧成長に関する国際会議出席・招待講演並びにワルシャワ大学訪問
松本精一郎	先端機能性研究センター	7. 6. 25～7. 7. 1	ポーランド共和国	立方晶窒化ホウ素及びダイヤモンドの低圧成長に関する国際会議出席・招待講演
三橋 武文	第7研究性研究センター	7. 7. 3～7. 7. 12	大韓民国	韓国新素材特性評価センタープロジェクトの短期専門家としての研究協力
加茂 睦和	先端機能性研究センター	7. 7. 16～7. 7. 23	アメリカ合衆国	第22回炭素会議出席及び招待講演
加藤 克夫	第11研究グループ	7. 7. 25～7. 8. 24	ドイツ連邦共和国	硫化物複合結晶の積層不整構造に関する研究についての共同研究

発行日 平成7年9月1日第153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

FAX 0298-52-7449