

無機材研ニュース

第79号

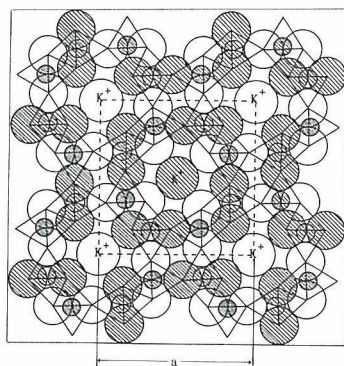
昭和58年2月

一次元超イオン導電体プリデライトのNMR

第7研究グループ

プリデライトはホランダイト型構造をとるチタン酸塩の鉱物名で、その組成は $K_x Mg_{x/2} Ti_{8-x/2} O_{16}$ (以下KMTOと略称)、あるいは $K_x Al_x Ti_{8-x} O_{16}$ (KATO) で与えられる。この物質は最近の超イオン導電体の基礎研究の分野で注目されている。その理由はプリデライトが高い交流イオン導電率をもつ一次元導電体であるためである。本稿では、現在までに明らかになったプリデライトの基本的特徴について簡単に触れた後、イオン導電機構研究の手段として行っている核磁気共鳴 (NMR) の中に現われた諸特性、一次元性の特徴について報告する。

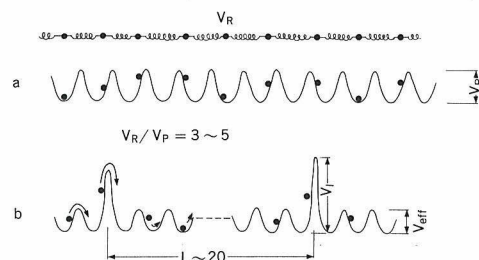
第1図にプリデライトのC軸方向からの投影図を示すが、この構造の基本骨格は Ti^{4+} あるいはその一部を Mg^{2+} 又は Al^{3+} で置換した MO_6 八面体の連鎖からなる。その中に八面体の稜長を単位長として 2×2 個分の大きなトンネルがC軸に平行に走っている。この構造はホランダイト型構造と呼ばれている。可動イオンのカリウムはこのトンネル内に配位する。



第1図 プリデライトの結晶構造。小さい丸は金属イオン、大きい丸は酸素イオン。 $a=10\text{\AA}$, $c=3\text{\AA}$ 。

上記の組成式で $x=2$ 組成のときは K^+ イオン席は全部占められるが、実際の単結晶の組成は $x=1.5$ 付近のものが多い、従ってトンネル中の K^+ イオン席4ヶに約1ヶの割合で空席が存在し、この空席を介してイオン伝導が生ずることになる。

イオン導電体としてのプリデライトの基本的特徴は次の3点に要約される。1) 現在知られているイオン導電体の中で唯一の理想的な一次元導電体である。つまり K^+ イオンのトンネル間のホッピングを無視できる。2) 交流導電率が極めて高く、 100KHz 、室温で 10^{-2} S/cm を越える。これは図2aに示すように、トンネルの枠組をつくる八面体中のイオンが K^+ イオン席に作るポテンシャルがもともと小さいこと($V_p \sim 0.2\text{eV}$)と、 K^+ イオン間の相互作用(V_R)が強い実効の拡散活性化エネルギー(V_{eff})が小さくなることのためとされている。一次元系のためこの効果の取扱いは容易になる。格子ガス模型に基づいた「配置」モデル(configurational model)でその実効値が推定され、周波数 9GHz の交流導電率測

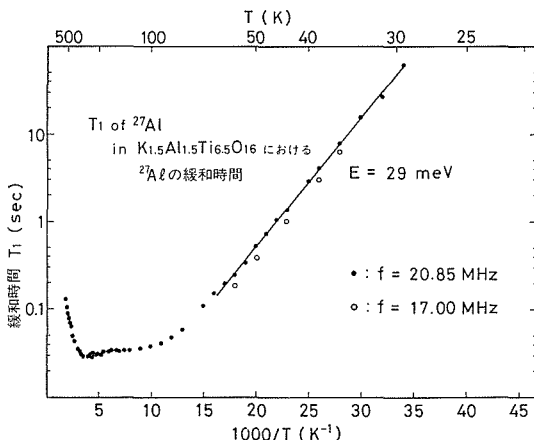


第2図 固有障壁型と不純物障壁型。a) 実際の固有障壁 (V_{eff}) はイオン間の相互作用 (V_R) のため枠組イオンが作るポテンシャル($V_p \sim 0.2\text{eV}$) より小さくなる。b) 一次元伝導路中に無秩序に分布する不純物障壁 (V_i)。

定で得られた実測値 (KMTO で 0.04eV) との対比がなされている。この実測値は現在知られているすべてのイオン導電体の中で最も低い。3) 交流導電率は $\sigma(\omega, T) = C(T) (-i\omega)^{n(T)}$ という形で、測定周波数 ω に依存し、周波数が低いと導電率も小さくなる。又、温度依存性は他の二次元、三次元導電体に見られるようなアレニウス型にならない。これは、結晶中に化学的不純物や、例えば酸素欠陥のような物理的不純物が不可避的に存在し、これら不純物が、一次元伝導路中の規則的な固有障壁の連なりの中に、無秩序に分布する不純物障壁 (V_i) をもたらすこと (図 2 b), そして一次元系の特徴としてイオンはこの不純物障壁を避けて通ることができないことのためである。無秩序一次元系の伝導理論がこの現象の説明に成功し、不純物障壁の分布関数のピーク値として 0.2eV 程度と推定している。

NMR はイオンの運動が観測核周辺の磁場あるいは電場勾配に揺動をもたらす、スピン格子緩和時間 T_1 , スピンスピン緩和時間 T_2 に影響を与えるという性質を利用する。従って NMR はイオンの運動の微視的情報をもたらす有力な手段としてイオン導電体の研究に貢献してきた。一方、最近の NMR による研究の進展は従来の NMR 緩和理論で説明できない幾つかの現象を明らかにしてきた。例えばアテンプト (attempt) 周波数が異常値を示すことや、 T_1 の周波数依存性が理論に従わないことなどである。その原因として運動イオン間の相関、伝導路の次元性、試料中の常磁性不純物等の因子があげられている。これらの現象は NMR 独自の問題として興味を持たれているが、その理論的解明のためにも素姓のはっきりした試料について実験の集積が望まれている。この点においてもブリデライトは注目されてよい物質である。

ブリデライトの場合、可動イオンであるカリウム



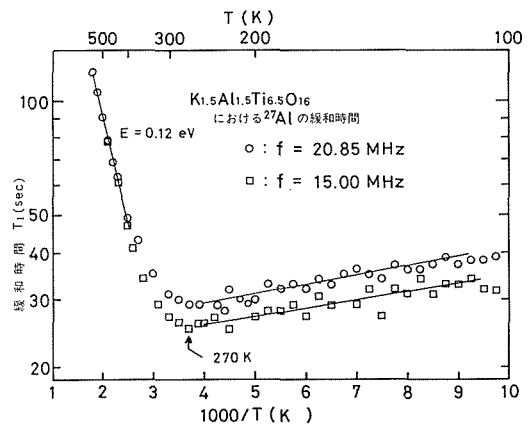
第 3 図 KATO の T_1 の温度、周波数依存性。

の NMR 感度が低く、その直接観測は極めて困難である。そのため現状は、棒組を形成する不動イオンである。 ^{27}Al をプローブにして K^+ イオンの運動を間接的に観測している。測定試料は $\text{K}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$ (KATO) と、不純物として Li および Na をドーピングした $\text{K}_{1.3}\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$ (KLATO) および $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$ (KNATO) の 3 種の粉末試料である。

第 3 図に KATO のスピン格子緩和時間 (T_1) の温度および周波数依存性を示した。この結果の特徴は、1) T_1 の最小値が 100K 付近と 270K 付近と 2 つ存在し、固有障壁が K^+ イオンの運動を支配している低温領域と、運動が一層激しくなり、不純物障壁が運動様式を支配するようになっている高温領域とに分かれる。2) 30K という低温からイオンの運動が始まっている直線部の傾きが小さく、この傾きから $E_{\text{NMR}} = 29\text{meV}$ が求まる。この値は超イオン導電体の NMR 観測例では最低である。

3) 低温領域で T_1 は観測周波数の $3/2$ 乗に比例する。以上の 3 点である。これらのうち 3) の特徴は、この系の緩和過程が連続体モデルで記述されることを意味する。この理由が K^+ イオンの跳躍距離が連続的と言っていいくらい小さいためか、Al を介して間接的に運動を見ているためか明らかでない。この点の解明はブリデライトの伝導機構解明のために、そして NMR 独自の問題としても重要である。さらに、現象が連続体モデルに従うことから、 K^+ イオンの固有障壁の値として、 $V_{\text{eff}} = 2 \times E_{\text{NMR}} = 58\text{meV}$ が求まる。この値は KMTO の 0.04eV よりやや大きい。これは格子定数の違いに対応して KATO のトンネル中の隘路が KMTO より僅か狭くなっているためと思われる。

第 4 図に $\text{K}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$ における高温領域の T_1 の拡大図を示す。この結果で注目すべき点は 450K により高温側で T_1 の周波数依存性がなくなることである。前に述べた NMR の理論によれば、 T_1 最小



第 4 図 高温部での KATO の T_1 の温度、周波数依存性。

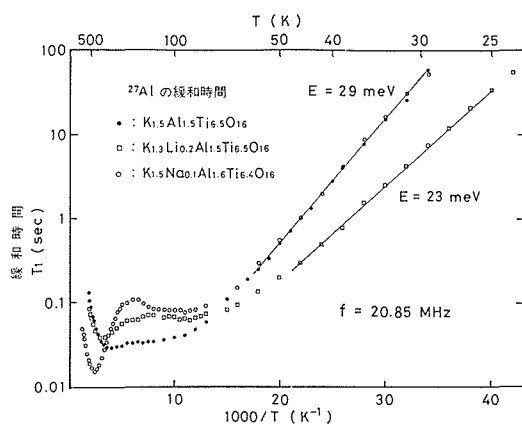
となる温度より高温側で一次系の場合の T_1 は周波数の1/2乗に比例する。実験の結果は、観測核Al位置での揺動の相関関数が一次元系であればゆっくり減衰するのが何らかの理由で三次元的に速く減衰していることを表わしている。しかし500 K程度の低温で K^+ イオンがトンネル間のホッピングを開始することはまず考えられない、従ってこの現象の説明には、高分子中のキングの一次元拡散運動の取扱いの中でKimmichが導入したような反射壁の効果等を考える必要がある。プリデライトの場合その一次元伝導路中に、図2bで示された不純物障壁よりずっと高い反射障壁があれば、それによって拡散イオンは多重に反射され、相関関数は速く減衰する。Kimmichモデルがこの結果に適用されるとすれば、450 K付近の直線の傾き $E_{NMR} = 0.12 \text{ eV}$ の値から、図2bで示された不純物障壁のピーク値として $V_1 = 2 \times E_{NMR} - V_{\text{eff}} = 0.18 \text{ eV}$ が求められる。この値は理論での推定値に近い。Kimmichモデル適用の是非について検討の必要はあるが、いずれにしてもこの現象は理想的な一次元系のプリデライトではじめて現われた新たな現象であると言える。

ドーピング効果を調べるため、不純物としてLiおよびNaを少量入れた試料(KLATO, KNATO)の T_1 の温度依存性を図5, 6に示す。低温側でKNATOはKATOと同じ「傾き」を持つが、KLATOは2割も小さい「傾き」を持つ、これは同志社大学で測定した9 GHzでの導電率がKLATOではKATOよりも高くなるという結果と対応している。この説明として、1) イオン半径の類似からLi⁺イオンの大

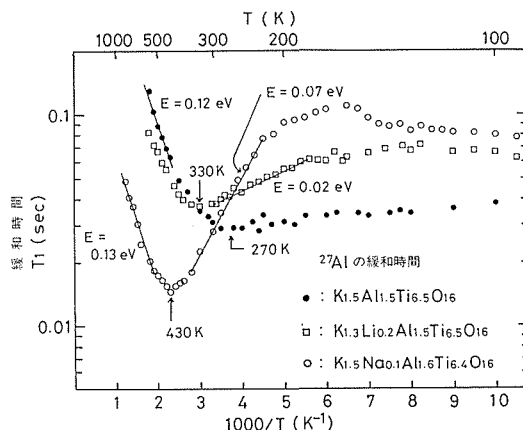
部分は枠組を作っている八面体中の Ti^{4+} 席に入り、格子定数を僅かに広げ、固有障壁値を下げるという考え方と、2) Li^+ イオンの大部分はトンネル中にあり、非常に動き易い状態にあることが K^+ イオンの固有障壁を小さくするという考え方とがあり、どちらが正しいか現在検討中である。

高温側(第6図)ではドーピング効果ははっきりと現われている。低周波数領域での交流導電率の測定結果の傾向と対応し、導電率が悪くなるにつれ、 T_1 最小となる温度は高温側にずれ、その温度より低温側の傾きは大きくなる。この結果から、 Li^+ 、 Na^+ のイオン半径が K^+ イオンより小さいにもかかわらずそのドーピングは K^+ イオンの運動を阻害する要因となること、 Na^+ のドーピングは0.07~0.14 eV、 Li^+ の場合は固有障壁に近い値の新たな不純物障壁をもたらすこと、しかし高温側の傾きがほぼ同様であることから図2bで示された不純物障壁はドーピングの影響をほとんど受けていないことが判明した。

このようにプリデライトのNMRは、その伝導機構研究のためのデータを与えただけでなく、低温側の連続体モデルで説明される周波数依存性や、高温側で一次元性を保ちながら T_1 が周波数に依存しなくなる現象など、NMR独自の問題として興味ある現象を明らかにした。これらの現象をより一層明確にするため、そしてドーピング効果をその伝導理論との関連で理解するため、 K^+ イオンの直接観測、そして Na^+ イオンの観測を試みる事が今後の課題である。



第5図 KATO, KLATOの T_1 の温度依存性



第6図 高温部の拡大図

西独ユーリッヒ原子核研究施設に滞在して

第12研究グループ主任研究官 大島 忠平

ドイツの古い都市アーヘン、ケルン、デュセルドルフの間に広がった平原のほぼ中央に位置する街が、私が1981年10月から1年間長期在外研究員として滞在したユーリッヒである。ユーリッヒは、この原子核研究施設を除くと、地平線の果てまで広がる麦畑と所々に散在している広い原始林に囲まれたドイツの典型的な田舎町である。

25年の歴史をもつ原子核研究施設は町はずれの原始林の中にあり、生物、医学、固体物理、核物理、プラズマ物理等の14の基礎研究所と8つの研究開発部門をもつ西独でも最大規模の研究施設である。運営資金の9割は連邦政府から、残り1割はノルトライン・ブエストファーレン州政府によって賄なわれており、現在約3千人の人々が働いている。施設の目玉商品は、数ヶ月前に動き始めた西独最大の実験用トカマク炉 (TEXTOR) である。

表面科学真空物理研究所 (Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik) は、この基礎研究所の1つで、6年前に設立され、現在ここで約80名 (内訳としては教授2名、研究者約30名、研究者付き補助員20名、技術員20名、事務員3名、秘書2名、その他雑用係3名) が働いている。研究所の規模は決して大きくはないが、イオン散乱、分子散乱、電子分光などの最新の方法を網羅していることやすべての研究員が固体表面の研究に携わっていることなど、他には見られぬ特徴をもち、ここで遂行される表面研究は、質及び量ともに世界有数なものである。研究所は分子線散乱の大家 Comsa 教授と電子エネルギー損失分光法の創始者 Ibach 教授によって指導されており、研究テーマは幾つかの例外 (プラズマと炉壁の相互作用や太陽電池など) を除けば極めて基礎的な研究に限られている。

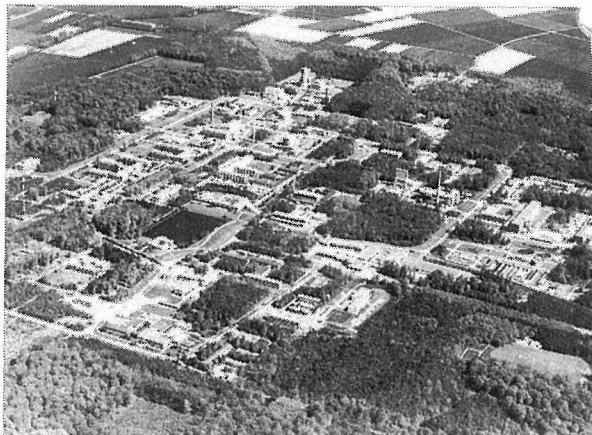
現在、電子エネルギー損失分光法の研究は世界的に急速に進展しており、Ibach 研究室には各国からの長期滞在の希望が殺到している。また Ibach 教授によって始められた国際会議 (2年毎に開催) も今年で3回を数え、発表件数も飛躍的に増加している。

さて私は Ibach 研究室で Franchy 博士とともに、位置敏感検出器を使用したエネルギー分析器の開発に携さわれました。ここでは徹底して仕事が多角化され、Ibach 教授の指示の下で Franchy 博士と私が議論し、その結果を補助員に伝え、ほとんどのこ

とが彼等によって迅速に処理される体制がとられておりました。例えば、我々が簡単な図面を書きさえすれば、それが完全な図面となってワークショップに伝えられ、簡単な部品で数日後、難しい部分でも1~2ヶ月後には手に入れることができました。我々の仕事は新しい部品を装置にくみ込み、性能を調べ、期待した結果がえられない時 (多くの場合が、これに当たるが)、その原因を検討し、更に次の試みのための新しい部品を注文することであり、この仕事のサイクルが私の滞在中、何度となく繰り返されました。これらの作業は効率的におこなわれ、研究者の実質的な作業時間が極めて少ないにもかかわらず、日本での仕事とは比較にならない速度で仕事は進行しました。これらの改良は、原則としてその難易度により優先順位がつけられたのではなく、性能向上の可能性の大小により決められたことは特筆すべきことである。この事ができるのは、既に先輩諸氏によって言い古されたことであるが、研究を支えるワークショップの充実にある。

表面科学真空物理研究所のワークショップには常勤の15名の技術員の外に、職業学校の学生が常時20名近く訓練のため仕事をしており、彼等が簡単な部品を製作することによって製作能力が増加する効用だけでなく、ワークショップ内の技術員の意識の高揚を促す効果を、職業教育は果している。

この装置開発を通じて Ibach 教授と Franchy 博士の態度が強く私の印象に残りました。それは、ある
(5ページへ)



ユーリッヒ原子核研究施設 (高温ガス炉を含む3つの原子炉と1つの核融合実験トカマク炉をもつ)

チューリッヒ工科大学に滞在して

第14研究グループ研究員 藤森 淳

1982年10月より3ヶ月間、チューリッヒ工科大学（スイス連邦工科大学，ETH）の固体物理研究所で研究する機会を得た。私の滞在了研究室のリーダー Dr. Schlappbach とは、光電子分光法による金属水素化物の電子状態の研究という共通したテーマをもち、3ヶ月という短期間ではあったが、能率的に研究を進めることができた。

この研究室では、主にX線光電子分光法を用いて、水素化パラジウム・水素化セリウムなどの二元系水素化物の他に、ジルコニウム・マンガン・マグネシウム・ニッケル・鉄・チタンなど合金の水素化物の研究に最近主力を注いでいる。スイス政府のエネルギー研究費を得ている関係もあって、水素吸蔵材料の物性・水素吸蔵機構の解明を目標としている。実用的に重要なのは三元系・四元系の水素化物であるが、現在これらの光電子分光を行っているのはこのグループだけで、実験的には試料作製・表面の汚染・水素の脱離等の難関が多く苦勞している。私は限られた期間だったので、実験の簡単な二元系の水素化イットリウムと水素プラセオジムの実験をおこなったが、それぞれで、水素化による電子状態の変化と関連して、原子の内殻準位の光電子スペクトルが特徴的な変化を示し、光電子放出によって生じた内殻正孔の価電子によるしゃへい効果の点から興味ある結果が得られた。また、最近興味を持っている、内殻正孔のしゃへいを含む希土類化合物の電子相関・多体効果について、研究所の人たちをはじめ多くの研究者と議論ができたのは非常に有益だった。

ETHの固体物理研究所は、希土類化合物の研究の中心的なところで、先日無機材研に來所したDr.Kaldisによるセリウム・プニクタイトの単結晶をはじめ、各種のセリウム、ユーロピウム、サマリウム、ウラン等の化合物の単結晶を育成し、原子価揺動・近藤効果などf電子の電子相関・多体効果にともなう現

象に焦点をおいた研究が盛んである。研究所の規模は全体で100人余り、7人の教授がそれぞれいくつかの研究室を従えていて、Schlappbachの研究室は光電子分光のSiegmann教授のグループに属している。光電子分光グループ内の他の研究室は、現在スピントラップした電子を用いた電子分光という新しい分野を開拓しており、注目を集めている。このグループと並んで活発なのが、Kaldisらの属するWachter教授の希土類グループで、光吸収・光散乱等の光学的手段を主に用いて研究をおこなっており、光電子分光グループとは互に対抗意識を持っているようだった。他に、誘電体、陽電子消滅、レーザー、低温、生体物質のグループがある。

スイスは人口600万、面積は九州ほどの小さな国だが、資源がないので科学技術には力をいれている。ETHはふたつの国立大学のうちのひとつだけあって、予算・設備が非常にめぐまれているようだった。しかし、ここの物理学の歴史的な経緯から、固体物理の理論の教授はETH内の理論物理研究所に1人いるだけという、理論が手薄な点は問題となっている。技術スタッフその他のサポートの充実ぶりはさすがで、とくに私のような外部の者は雑用もなく、研究のやりやすい環境だったと思う。

ETHのあるチューリッヒは、スイス最大の都市といっても人口30万余りの静かな住みやすい町だが、刺激が乏しく退屈だという声はよく耳にした。失業・インフレもなく、社会保障も完備していて、暮らしは豊かだが、皆が優等生であることを強いられているような窮屈な印象も受けた。小さい国がさらに、独・仏・伊の言語圏に三分されているが、どの言語圏の人たちもスイス国民としての意識が強く、国としての団結は強い。ピューリタンの国民性は日本人とも共通するところがあり、発想も日本人と大きく異なることはなく、とまどうことも少なかった。

（4ページより）

困難な状況が認識された時に、彼等は悲観するどころか、逆にその困難さを楽しんでいる傾向さえ時々みられたことです。これはまさに、『新しい仕事に、予想できない問題の発生はつきものであり、これを克服することにより、独創性の高い仕事生まれる』という考えが反映したものと思われ、改めて、『独創的な実験には独創的な装置が不可欠であり、装

置開発は研究の中で極めて重要である。』ことを痛感させられました。

1年の仕事の結果、幾つか問題が残っているにしても新しいエネルギー分析器は働き始め新しいデータがとれつつある段階に達しました。それとともに、私の西独の滞在に終止符が打たれ、街々に響き渡る教会の鐘や、峰に聳ゆる古い城、またラインやモーゼルのワインにも静かに別れを告げねばなりませんでした。

マックス・プランク研究所に滞在して

第3研究グループ主任研究官 三友 護

1982年9月15日～12月18日の間、西独のマックス・プランク粉末冶金研究所の招待でシュツツガルトに滞在した。西独には自然科学に関する研究を進めるために約50のマックス・プランク研究所がある。南部の中心都市シュツツガルトには金属研究所と固体研究所がある。金属研究所はさらに金属材料と金属物理に分かれ、粉末冶金研究所は前者に属する。

マックス・プランク粉末冶金研究所はベッツォー教授を所長として、常時60～70人の人が働いている。金属とセラミックス両方の焼結を中心とし、相平衡、熱力学計算、焼結体の特性等の研究が相互の関連を保ちながら進められている。金属関係ではW, Nb等の高融点金属の焼結、Be金属の作製や各種高純度金属の合成が主要なテーマである。特に球状粒子を用いた高融点金属の液相焼結のモデル実験により多くの新しい知見を得たことで世界的に知られている。

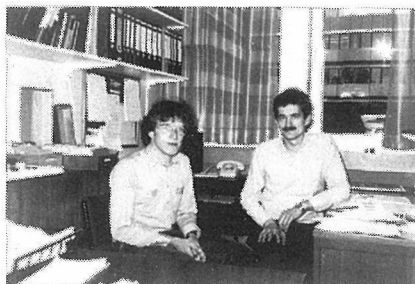
セラミックス関係ではジルコニアとサイアロンの研究が中心である。クラウゼン博士はジルコニアの相転移を利用した靱性強化セラミックスの開拓者であり、部分安定化ジルコニアやジルコニア粒子分散セラミックスの研究を進めている。現在でも靱性強化の真のメカニズムの解明が不十分であるとの認識から、非常に基礎的な研究が進められている。これはただ学問的な興味からのみではなく、焼結および焼結体の機械的な特性の研究に不可欠であるからである。一方サイアロンについては平衡状態図、焼結、ガラスの結晶化等に関する研究がグライル博士の指導で進められている。焼結体の微構造と機械的な特性の対応に関する研究からさらに進んで意図する微構造を有するサイアロン焼結体を得る方向をめざしている。セラミックス関係では現在ジルコニアの研究が最も活発である。これは近年その方面でオリジナルな研究成果が上っており、予算や人員の確保が容易なためである。オリジナルな研究が重視されるのは予算決定の際、研究計画の詳細が他の研究機関の専門家の検討を経て行なわれるので説得力のない計画は認められないためである。従って基礎研究を目的とする粉末冶金研究所においては、研究課題決定の際どの材料がより重要ななどという議論は考えられない。

研究所ではベッツォー教授以下8～9人の主任研究員が研究を指導している。その内常任のポストは所長を含め6人である。他は2～3年契約である。

主任研究員は約20名の大学院学生、約15名の外国人研究員および技術員の指導を行なうことにより自分の研究を進める。学生はシュツツガルト大学とベルリン工科大学から論文作製の目的で来ているもので、これはベッツォー教授がそれらの大学の教授も併任しているためである。研究の大部分は学生および外国人研究員に負うことになるので、そのための予算は確保しなければならない。オリジナルな成果が上ると予算獲得が容易となり、研究員を増やすことによりますます研究が進むことになる。逆の場合には、現状維持も困難となる。

筆者は客員ということで滞在中、窒化物系セラミックスの研究に関する情報交換や共同研究に関する討論を行なった。また α と β 型窒化けい素の関係および α -サイアロンの熱膨張に関する予備的実験を行なった。この方面の研究は今後とも協力して進めることとした。他の客員として炭化けい素の常圧焼結法の開発で知られるG.E.社のプロハツカ博士が隣室におり、思わぬ所で旧交を暖めることができた。また数日から数週間、研究成果の交換や討論のため研究所に滞在する人が各国から集まる。日本からも東工大・宗宮教授をはじめ多くの人が訪問した。ホットなテーマについてじっくり討論することは、研究の真のねらいを理解したり問題点を明らかにするのに有効である。研究所のスタッフはそれらの機会を最優先させており、このような形での情報交換を重視していることが理解される。ベッツォー教授は無機材研の研究を高く評価しており、多くの分野での協力を希望している。これを機会に両研究所の交流が深まることを願ってやまない。

最後に招待をいただいた粉末冶金研究所長ベッツォー教授に深く感謝する。



粉末冶金研究所におけるサイアロン関係者、グライル博士（右）とバイス博士（左）

無機材研ニュースのあしどり（２）

第1号（昭和43年10月）～第71号（昭和56年10月）は第72号（昭和56年12月）をご覧ください。

第72号 創立15周年記念講演会 第9回研究発表会
56・12 開催される・創立15周年記念講演会講演要
旨・透光性 β -サイアロン焼結体・アリゾ
ナ州立大学に出張して・ガラスのゴードン
リサーチ会議に出席して・アメリカ合衆国、
西独に出張して・米国化学会出席報国・第
5回国際焼結円卓会議に出席して
第73号 硬い窒素含有ガラス・大容量超高压発生装
57・2 置・特許一覧
第74号 昭和57年度研究題目・酸化亜鉛(ZnO)の研
57・4 究・複合モリブデン硫化物($\text{M}_x\text{M}_{0y}\text{S}_8$)の
研究・炭化けい素に関する研究・バナジン
酸アルカリ金属(MxVyO)の研究・気相法
によるダイヤモンド合成

第75号 集光式FZ法による酸化物単結晶育成・ブ
57・6 ランダイス大学への出張を終えて
第76号 立方晶窒化ほう素の新合成法・ LiNbO_3 -
57・8 KNbO_3 系と LiTaO_3 - KTaO_3 系の誘電的性
質・ $\text{SiC}(0001)$ 面上のぬじれ粒界
第77号 超高電圧電子顕微鏡用強励磁電子レンズの開
57・10 発・収束電子線回折法による空間群の決定・
バリスター・第10回研究発表会のお知らせ・ダ
イヤモンド多重双晶粒子のTEM-ELSによる
観察・ボルドー大学に滞在して・第5回最新焼
結技術国際会議に出席して
第78号 表面原子構造解析のための新手法の開発・
57・12 気相から成長したダイヤモンドのラマン散
乱・第10回研究発表会開催される

特 許

無機材質研究所の発明（整理番号1～42）は第
73号（昭和57年2月）をご覧ください。

発 明 の 名 称	発 明 者	番 号	登 録 年 月 日
43 チタニヤ水和物繊維の製造法	藤木 良規・太田 進啓	第1040844号	昭和56年4月23日
44 結晶性チタニヤ水和物の製造法	藤木 良規・太田 進啓	第1040845号	昭和56年4月23日
45 安定した酸素分圧をもつ雰囲気供給 制御方法	君塚 昇・高山 英治	第1040848号	昭和56年4月23日
46 六硼化カルシウムの製造法	内田 健治	第1045118号	昭和56年5月28日
47 六硼化バリウムの製造法	内田 健治	第1045119号	昭和56年5月28日
48 六硼化ストロンチウムの製造法	内田 健治	第1045120号	昭和56年5月28日
49 希土類元素六硼化物の製造法	内田 健治	第1045121号	昭和56年5月28日
50 オパール状物質の製造方法	下平高次郎・戸室 昇 田賀井秀夫	第1045125号	昭和56年5月28日
51 アルミニウム又はアルミニウム合金の 多色電解着色法	和田 健二・田賀井秀夫	第1059254号	昭和56年8月25日
52 アルミニウム又はアルミニウム合金の 多色電解着色法	和田 健二・田賀井秀夫	第1059255号	昭和56年8月25日
53 高品質イットリウム鉄ガーネット ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)単結晶の製造法	木村 茂行・進藤 勇 森 泰道	第1067557号	昭和56年10月23日
54 マグネシウムチタニウムスピネル (Mg_2TiO_4)単結晶の製造法	進藤 勇・木村 茂行	第1063264号	昭和56年9月22日
55 ダイヤモンド粉末の製造法	瀬高 信雄・沢岡 昭	第1071794号	昭和56年11月30日
56 高純度マグネシア焼結体の製造法	松田 伸一	第1071757号	昭和56年11月30日
57 高純度マグネシア焼結体の製造法	松田 伸一	第1071758号	昭和56年11月30日
58 高純度マグネシア焼結体の製造法	松田 伸一	第1071759号	昭和56年11月30日
59 高純度マグネシア焼結体の製造法	松田 伸一	第1071760号	昭和56年11月30日
60 酸化マグネシウム焼結体の製造法	池上 隆康	第1075885号	昭和56年12月25日
61 酸化マグネシウム焼結体の製造法	池上 隆康	第1075888号	昭和56年12月25日

発 明 の 名 称	発 明 者	番 号	登 録 年 月 日
62 ダイヤモンド粉末の合成法	瀬高 信雄・山口 成人	第1076016号	昭和56年12月25日
63 イットリウム鉄ガーネット固溶体単結晶の製造法	木村 茂行・進藤 勇 北村 健二・井伊 伸夫	第1083524号	昭和57年 2 月25日
64 六方晶バリウムフェライト (BaFe ₁₂ O ₁₉) 単結晶の製造法	木村 茂行・進藤 勇 井伊 伸夫	第1083525号	昭和57年 2 月25日
65 チタン酸マグネシウム (MgTiO ₃) 単結晶の製造法	進藤 勇・木村 茂行	第1087906号	昭和57年 3 月23日
66 圧縮性ガスケット	福長 脩	第1092202号	昭和57年 4 月16日
67 六方晶アルミン酸バリウムマグネシウム (BaMg ₃ Al ₁₄ O ₂₂) 単結晶の製造法	進藤 勇・渡辺 明男 坂内 英典・木村 茂行	第1092298号	昭和57年 4 月16日
68 六方晶アルミン酸バリウムマグネシウム (BaMg ₃ Al ₁₄ O ₂₂) 単結晶の製造法	進藤 勇・渡辺 明男 坂内 英典・木村 茂行	第1092299号	昭和57年 4 月16日
69 ムライト固溶体単結晶の製造法	進藤 勇	第1092300号	昭和57年 4 月16日
70 炭化硼素固溶体単結晶の製造法	進藤 勇・鈴木 弘茂 坂内 英典	第1092301号	昭和57年 4 月16日
71 熱電子放射陰極用チップの製法	田中 高穂・内田 健治 坂内 英典・志水 隆一	第1099396号	昭和57年 6 月18日
72 六方晶アルミン酸バリウム (BaAl ₁₂ O ₁₉) 単結晶の製造法	進藤 勇・渡辺 明男 坂内 英典・木村 茂行	第1107703号	昭和57年 7 月16日
73 多孔質アバタイト成形体の製造方法	門間 英毅・上野 精一	等1103653号	昭和57年 8 月13日

欠陥を含むペロブスカイト型 複酸化物誘電体の乾式合成法

発明者 白崎信一，山村 博
公 告 昭和57年第21086号
登 録 第1126085号

概要

本発明は低周波領域で高い誘電率を有するペロブスカイト型複酸化物誘電体の乾式合成法に関するものである。

本発明の合成法は、ペロブスカイト型複酸化物 $A^{2+}B^{4+}O_3$ (ただし、Aは Sn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} および Cd^{2+} から選ばれた二価金属の単独または混合物、Bは Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Th^{4+} および Ce^{4+} から選ばれた四価金属の単独または混合物を表わす。) を構成する各イオンを含む原料化合物を、原子比で $0 < A/B < 1.0$ の割合で混合し、更に、これに K^+ , Na^+ , Li^+ および Cs^+ から選ばれた一価金属化合物

の単独または混合物Cを原子比で $0 < C/(A+B) < 1.0$ 混合した多成分系混合試料を、700～1500℃の温度で固体間反応せしめ、組成式 $(A_{1-x}C_y[A]_{x-y})B(O_{3-x+y/2}[O]_{x-y/2})$ (ただし、 $0 < x < 1.0 < y < 1$, [A]はA位置の空孔、[O]は酸素位置の空孔を表わす。) で示される化合物を得るものである。

本発明により得られる誘電体は、低周波領域での誘電率は極めて高く30 Hzにおける常温での誘電率は、5000～50000にも達する。また、本発明により得られる欠陥を含むペロブスカイト型複酸化物は、焼結性に優れ、例え強誘電体の場合でも常誘電相⇌強誘電相転移時の体積変化が少なく、従って高温での焼結成型後常温に冷却する過程で成型体に亀裂を生じることがない。また、比較的低温で焼結が可能のため、Pbのような易揮発性原子を含むペロブスカイト誘電体を製造する場合に有利である。

ジルコニア又はトリア管状電気炉

発明者 広田和士，関田正実，加藤克夫
公 告 昭和57年第1750号
登 録 第1111936号

概要

本発明は、ジルコニア又はトリア管状体を使用し加熱効率を飛躍的に高め、且つ容易に2000℃を超えられる電気炉に関するものである。

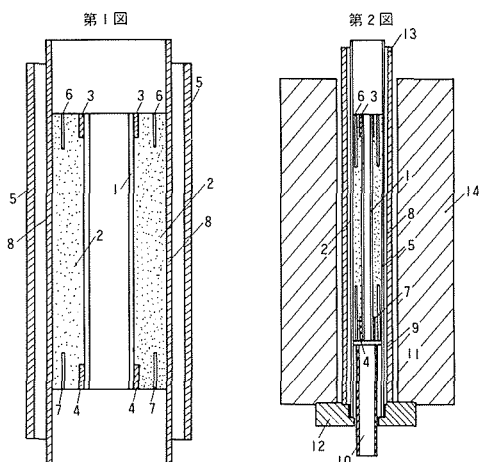
従来、酸化雰囲気下で使用し得るトリア、ジルコニアの酸化物高温用発熱体は酸化物を棒状に成型し、

該棒状体を対象的に並べて電気炉に用いられてきた。しかしながら、この方法は、発熱体の僅かな量しか物体の加熱に寄与せず加熱効率が著しく低い。たとえ物体及び発熱体を適当な断熱材で覆ったとしても熱効率を大きく改善することは出来ない。

本発明の高温電気炉は下図に示すように両端に通電電極 3 及び 4 を具備したジルコニア又はトリア円筒管 1 の外側にアルミナ管 8 及び予備用発熱体 5 を順次に設け、ジルコニア又はトリア円筒管 1 とアルミナ管 8 との間にジルコニア又はトリア粉末 2 を充填し、両電極側のジルコニア又はトリア粉末層中に耐火物を埋め込んだものからなる電気炉である。

本発明の電気炉は、発熱体をジルコニア又はトリア円筒管に形成したため、輻射による加熱効率も優れ、またジルコニア又はトリア円筒管の外周をジルコニア又はトリア粉末で包围することにより断熱効果を高め、且つその外側をアルミナ管で保持すると共に電極部の外側粉末層中に耐熱性材を埋め込むこと等により炉心部の温度を高温に保持し得られ、2000℃を超える超高温を効率よく且つ容易に得られる利点がある。

第 1 図は本発明のジルコニア又はトリア管状電気炉の構成を示す切断側面図。



第 2 図は本発明のジルコニア又はトリア管状電気炉の一実施様を示す切断側面図である。

1：ジルコニア又はトリア円筒管，2：ジルコニア及び又はトリア粉末，3及び4：電極，5：予熱のための発熱体，6及び7：耐熱性材，8：アルミナ管，9：アルミナ円板，10：アルミナ管，11：耐火物，12：マグネシア煉瓦，13：アルミナウール，14：断熱材。

外 部 発 表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1191	Lattice Constants of Monoclinic ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}$) MnO_3	田中 順三・高橋紘一郎 矢島 祥行・月岡 正至	Chemistry Letters 1982, 1847~1850
1192	リン酸カルシウム類によるカドシウム(II)および銅(II)イオンの吸収	門間 英毅・上野 精一	日本化学誌 1982 (11) 1859~1862
1193	Synthesis of (Ba, Pb) TiO_3 Solid Solution having no Compositional Fluctuation	掛川 一幸・毛利 純一 石黒 弘之・高橋紘一郎 白崎 信一	Chemistry Letters 1982, 1655~1658
1194	Synthesis of New Layed-Type and New Mixed-Layered-Type Bismuth Compounds	小玉 博志・渡辺 昭輝	J. Sol. Sta. Chem. 44, 2, 1982
1195	Biradical Center in α -Quartz	磯谷 順一・W.C.Tennant 内田 吉茂・J.A.Weil	J. Magnetic Resonance 49, 3, 1982
1196	ニオブ・タングステン酸化物 ($2\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{WO}_3$) 結晶の 1 MV 高分解能電子顕微鏡像	堀内 繁雄・村松 国孝 松井 良夫	応用物理 1982, 51, 9, 997
1197	Low-Energy Ion Scattering from the Si(001) Surface	青野 正和・侯 印春 大島 忠平・石沢 芳夫	Physical Review Letters 1982, 49, 8, 567~570
1198	Formation and Thermal Decomposition of Pyridine Intercalates of α - and γ -Zirconium Phosphates	木島 剛	Thermochimica Acta 59 (1982) 95~104
1199	超高電圧高分解能電子顕微鏡による無機化合物結晶の微細構造の解析	堀内 繁雄	電子顕微鏡 17, 2, (1982) 156~167

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1200	Densification of Hydroxyapatite by Hot Isostatic Pressing	広田 和士・長谷川安利 門間 英毅	窯業協会誌 90 [11] 680~682 (1982)
1201	Oscillator Strength of Transitions between Stark Levels of $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$	関田 正實・小林 正	Phys. Stat. Sol. (a) 73, 61 (1982)
1202	Thermal Properties of Sintered Potassium Hexatitanate	三橋 武文・田中 英彦 藤木 良規	窯業協会誌 90, 11, 676~678 (1982)
1203	Crystal Growth of $(\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})\text{MnO}_3$ by the TSFZ Method	田中 順三・坂内 英典 堤 正幸・月岡 正至	J. Cryst. Growth 60, 1, (1982) 191~194
1204	Formation of Cubic Boron Nitride from Rhombohedrol Boron Nitride by Explosive Shock Compression	佐藤 忠夫・石井 敏彦 瀬高 信雄	J. Amer. Ceramis Soc. 65, 10, 1982, C-162
1205	Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Prepared by Application of Electric Field	掛川 一幸・毛利 純一 白崎 信一・高橋絃一郎	J. Amer. Ceramic. Soc. 65, 10, 1982, 515~519
1206	Site Distribution of Fe and V in the System, $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$	野崎 浩司・和田 弘昭 山村 博	Sol. Sta. Commun. 44, 1, 1982, 63~65
1207	Diffusion Process of Sodium Ions in the Transition of the Bronze-Type Sodium Titanium Dioxide	渡辺 遵・関川 喜三	J. Sol. Sta. Chem. 44 (1982) 337~342
1208	Electronic Properties of TiC(100) and Polar TiC(111) Surfaces	藤森 淳・南 不二雄 津田 惟雄	Surf. Sci. 121 (1982) 199~217
1209	層状化合物-触媒反応への新しいアプローチ	遠藤 忠	触媒 24, 6, 1982
1210	The System $\text{GeO}_2\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ at 1000 °C	高山 英治	J. Solid State Chem. 44, 426~428 (1982)

○ 論文別刷をご希望の場合は、管理部企画課まで、その旨葉書にてお申込み下さい。

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Topotactic Oxydation of V_2O_3 to V_3O_5	井上善三郎・中平 光興 佐伯 昌宣	国際結晶学会	8月20日
ZnSeの電子分布	雪野 健・宇野 良清 石垣 淳	国際結晶学連合 電荷・スピン・運動 分布委員会	8月25日
単結晶 TiC 表面の性質	大島 忠平	プラズマと第1壁の相互 作用に関するセミナー	9月16日
VS- VS_2 系の磁性	野崎 浩司	日本物理学会	9月30日
CoO の陽電子消滅 γ 線二次元角度相関測定	千葉 利信・赤羽 隆史	日本物理学会	9月30日
YB_4 のドハース, ファンアルフェン効果	田中 高穂・石沢 芳夫	日本物理学会	10月1日
希ガス固体中の自己局在ホールⅣ(原子番号依存性の原因)	梅原 雅捷	日本物理学会	10月2日
$(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ の磁性	田中 順三・野崎 浩司 長田 英次	日本物理学会	10月2日
IT-TaS ₂ の変調構造(Ⅱ)	山本 昭二	日本物理学会	10月2日
10HSiCにおける回折対称の上昇Ⅱ	井上善三郎	日本物理学会	10月2日
ホランダイト型構造を持つ次元超イオン 導電体のNMR(Ⅳ)	小野田義人・藤木 良規	日本物理学会	10月3日
収束電子回折法によるSiC10Hの点群決定	井上善三郎・田中 通義 斎藤 隆一・上野 修	日本物理学会	10月4日
気体吸着の熱測定とデータ処理へのパーソ ナルコンピュータの応用	泉 富士夫・萩原 清市 高橋 浩	日本熱測定学会	10月7日
ダイヤモンドCVDに含まれる諸問題	瀬高 信雄・松本精一郎 加茂 睦和・佐藤洋一郎	日本化学会	10月7日

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
高温双分子型微量熱量計の試作	三橋 武文・赤羽 隆史 藤本 良規・萩原 清市	日本熱測定学会	10月7日
超高温耐熱セラミックスの研究開発	進藤 勇	電気化学協会	10月8日
ガーネット単結晶の融液成長に於けるFacetの影響	北村 健二・木村 茂行 宮沢 靖人・森 泰道 鎌田 修	人工鉱物工学会	10月15日
六方晶アルミン酸バリウムの単結晶育成	竹川 俊二・井伊 伸夫 木村 茂行	人工鉱物討論会	10月15日
FZ法によるNbC _x 単結晶の育成	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	窯業協会・日本化学会 他	10月16日
FZ法育成TiC単結晶のX線ポトグラフ	本間 茂・大谷 茂樹 石沢 芳夫	人工鉱物討論会 実行委員会	10月16日
Ti _{1.42} S ₂ -4H中のTi空位の一次元短範囲規則配列	小野田みつ子・佐伯 昌宣	日本結晶学会	10月16日
V ₂ O ₅ のFZ法による単結晶育成	内田 吉茂・坂内 英典 高山 英治	人工鉱物討論会	10月16日
固溶領域の検出と離溶	進藤 勇	応用物理学会	10月21日
γ -Li ₃ PO ₄ 型リチウムイオン導電体のNMR	内田 吉茂・小野田義人 広田 和士	固体イオニクス・ガ ルバニ電池研究会	10月22日
Grain Boundovy Microstructure in ZnO Varistor	守吉 佑介	International Sym- posium on Inter- facial Phenomena and Diffusion	10月26日
アルミニウム電解着色皮膜の再アノード酸化による新しい色合せ	和田 健二・松井 良夫 関川 善三・下平高次郎	金属表面技術協会	10月27日
イオン交換強化法と組成制御によるガラスの高硬度化	牧島 亮男	ガラスの高強度化と 強化技術セミナー	10月29日
アリゾナ州立大学における分析電子顕微鏡の動向	板東 義雄	電子顕微鏡学会	10月30日
Superconducting Lenses	松井 良夫	日本電子顕微鏡学会	10月30日
一次元超イオン導電体のNMR	小野田義人・藤木 良規	「総合研究(A): 超イ オン導電体の物性の 研究」研究会	11月1日
高分解能電子エネルギー損失分光(LEELS)	大島 忠平	応用物理学会	11月2日
10H-SiCによる収束電子回折図形の対称上昇(I)	井上善三郎	日本結晶学会	11月4日
KENS-FOXによるGe単結晶中性子回折データの収集	川田 功・磯部 光正 泉 富士夫・宮武 浩 大隅 一政	日本結晶学会	11月5日
ZnSeの電子分布	雪野 健・宇野 良清 石垣 淳	日本結晶学会	11月5日
超高電圧高分解能電子顕微鏡による無機化合物結晶の微細構造の解析	堀内 繁雄	日本電子顕微鏡学会	11月5日
六方晶K _x WO ₃ の非整数型超構造と相転移	板東 義雄・飯島 澄男	日本結晶学会	11月5日
YAGレーザー光を用いた高温X線回折装置(I)プリセッションカメラに搭載した場合	井上善三郎	日本結晶学会	11月6日
ペントラングタイトのFe/Ni規則構造	中沢 弘基・月村 勝宏 平井 寿子	日本結晶学会	11月6日
FeV ₂ S ₄ およびFe ₂ VS ₄ のFe/V規則分布	中沢 弘基・月村 勝宏 平井 寿子・和田 弘昭	日本結晶学会	11月6日
A New Approach to the Reaction Sintering of Superhard Materials	赤石 実・遠藤 忠 福長 脩・佐藤洋一郎 瀬高 信雄	セラミック科学に関 する大学国際会議	11月9日
ピロリン酸カルシウムによる水酸アパタイトの乾式分解	門間 英毅・広田 和士 後藤 優	石膏石灰学会	11月12日

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表者
差圧型イオン銃	畑野 東一・石山 誠 松原 市郎	日本真空協会	11月13日
位置敏感検出器を使用した高分解エネルギー透光性CBN焼結体	大島 忠平 遠藤 忠・佐藤 忠夫 福長 脩	損失分光器 高圧討論会準備委員会	11月16日 11月19日
ダイヤモンドの結晶成長に及ぼす不純物の添加効果	神田 久生・瀬高 信雄 大沢 俊一・福長 脩	日本化学会	11月19日
超高圧発生技術の材料科学への応用	福長 脩	日本化学会	11月19日
大容量ベルト装置(FB75)の圧力発生実験	山岡 信夫・神田 久生 赤石 実・遠藤 忠 長島 隆・大沢 俊一 福長 脩	高圧討論会準備委員会	11月19日

★ M E M O ★

研 究 会

11月26日 第26回結合状態研究会が「 YFe_2O_4 化合物およびそれと同型の化合物の物性研究の結果についての検討と評価」の議題で開催された。

12月9日 第34回結晶成長研究会が「高靱性セラミックス」の議題で開催された。

来 訪

1月19日 安田 隆明 科学技術庁長官の訪問があった。



超高圧電子顕微鏡による無機材質の研究を説明する所長(左)と安田科学技術庁長官

外国人の来所

12月7日 Hon. Muhyiddin Bin Haji Mohd. Yassin (連邦直轄区副閣僚)を団長とするマレーシア国会議員団一行の訪問があった。

12月7日 張 光世を団長とする台湾科学技術発展考察団一行の訪問があった。

12月8日 Primakov, Eugency Maksimovich (ソ連科学アカデミー正会員, 同東洋学研究所長)を団長とする「アジアの平和 日ソ専門家会議」に出席した一行の訪問があった。

12月9日 Dr. PF. Becker (Oak Ridge National Univ.)の訪問があった。

12月28日 Helene Haon (フランス先端技術システム研究センター)の訪問があった。

海 外 出 張

超高圧カステーション総合研究官 福長 脩は「静水圧縮及び物質合成」のプロジェクト参画のため、昭和57年12月6日から12月22日までインド国立物理学研究所へ出張した。

超高圧カステーション主任研究官 下村 理は「非晶質および生物系の構造の迅速決定のための放射光技術の開発・研究」を行うため、昭和57年12月17日から昭和58年1月8日まで、アメリカ合衆国スタンフォード大学へ出張した。

発 行 日
編集・発行

昭和58年2月1日 第79号

科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電 話 0298-51-3351