

無機材研ニュース

第129号

平成3年9月

酸化物高温超伝導体の高压合成

客員研究員

(前第5研究グループ総合研究官)

岡井 敏

無機材研に高压関係グループとして鉛ペロブスカイト研究グループ $PbMO_3$ が福長脩氏によって作られたのは研究所創立後間もない1968年であった。ペ

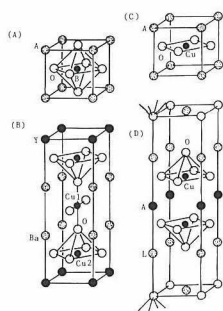


図1 (A)ペロブスカイト ABO_3 、
(B) $YBa_2Cu_3O_7$ 、
(C) $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ 、(Ca, Sr \rightarrow A)
(D) $La_{1.7}Ca_{1.3}Cu_2O_y$ 、(La $_{1.7}$ Ca $_{0.3}$ \rightarrow L, Ca \rightarrow A)
の結晶構造

ロブスカイト構造は稠密構造で高压安定型であり(図1(A))、チタン酸バリウム $BaTiO_3$ を始めとする実用材料も多いことから、高压合成で有用な新ペロブスカイトを創成することが期待されたのであろう。ペロブスカイト酸化物 ABO_3 としてそれまでに合成

されていたものは複合型を含めて約500種類。もしこの酸化物をそっくり硫化物 ABS_3 に変えたものが高压合成でできれば、ほう大な数の化合物が得られ、中には有用なものも出るかもしれない——これが $PbMO_3$ グループに1年遅れて加わった筆者の当時考えたことであるが、この安易な考は不毛な結果に終わったのみであった¹⁾。しかし、約15年後、 $PbMO_3$ グループに繋る同じペロブスカイト系グループで再び ABS_3 の高压合成を始めることになったのは、人間の発想というのが変らないことを示す一例ともなるうか。

当時超伝導体の中で特異な存在だったのがペロブスカイトの $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ で、組成 x を変えると超伝導転移温度 T_c とキャリア密度 n とが平行に変化し、 n が $4 \times 10^{21}/cm^3$ と小さいのに $T_c=12K$ と転移温度の高さが光っていたのである。そこで酸化物ペロブスカイト ABO_3 のOをSに変えれば深いレベルにある2p電子が浅いレベルの3p電子に置き替わり、キャリアが増加するかもしれないし、高 T_c の超伝導体を得られるかもしれない。こう目的をしぼったつもりであったが研究の進展そのものは最初の時と同様であったところに²⁾飛び込んできたのが1986年暮のBednorz-Müllerの大ニュースであった。そう

第19回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

平成3年11月27日(水) 10:00~15:00
科学技術庁研究交流センター国際会議場

なると筆者達がこの酸化物高温超伝導研究の大河に呑み込まれていったのは極く自然な成行きであった。

しかしペロブスカイト高压合成の立場から出発したにもかかわらず、筆者が酸化物高温超伝導体の高压合成を本格的に始めるようになったのは、1988年、NBSのRothによる新超伝導体の母構造ともいべき $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ (絶縁体)の合成³⁾を知って以降である。それまで片手間であったのは一つには新超伝導研究の進展が余りにも速く常圧合成で手一ぱいであったためであり、一つには代表的な超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の酸素欠陥の配置が余りにも芸術的で(図1(B))、高压合成になじまないように思われたためである。 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ の構造は図1(C)に示すように、超伝導に本質的な CuO_2 面とアルカリ土金属面 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}$ (図のA面)とが交互に積み重なったものである。このアルカリ土金属面では通常のペロブスカイトと違って酸素が全く抜けているという点で稠密構造ではなくなっているが、常圧でCaとSrとが上記の比率でしか合成されないのがいかにも中途半端な感じを与える。そこで広く固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の高压合成を試みることになった。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ はCaの近傍($x < 0.08$)を除けば予想通り単相で高压合成(6 GPa)される。この結果は筆者の病気のため他のグループ⁴⁾に遅れて発表されることになったが⁵⁾、ここで一つの指針が得られたように思われた。それは酸素欠陥型ペロブスカイトも通常のペロブスカイト同様、高压合成型と考えてよいのではないか、ということである。以後これを指導方針として研究を進めることになった。

まず行ったのは $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ のアルカリ土類金属を1価あるいは3価金属元素で置き換えてキャリアの導入をはかることであった。これは CuO_2 面を持ちながら絶縁体に止まっている物質に対する当然の試みである。しかしこの置換は非常に困難で、置換元素は空孔を含めて14種をとり、CaとSrの比率も色々変えてみたが単相となったのは半導体の $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ のみであった⁶⁾。

これに対し合成が非常に容易であったのは $\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ (A=Ca, Sr)である⁷⁾。これは図1(D)に示すように CuO_2 面を底面とする CuO_5 のピラミッドが向き合っただけになった構造で、この種のものはいくつかから超伝導候補であった。しかし常圧合成の $\text{La}_{1.9}\text{A}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$ は超伝導を示さない。恐らくこの組成では結晶構造を乱さずに供給できるキャリアの数が不足しているためと思われたのでA及びOの量をふやすよう、 $\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}$ 組成で KClO_3 を酸化剤とする高酸素圧処理(6 GPa)を行ったところ(KClO_3 と試料とを金箔をはさんで金チューブに熔封)、 $T_c =$

70Kの $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ が得られた。 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ は超伝導体ではないがその説明はここでは省略する。これらの仕事も $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の仕事が遅れた分だけ遅れて、この結晶構造で最初に超伝導性を示したのはBell研のCavaらとなった⁸⁾。彼等の組成は $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$ で $T_c = 60\text{K}$ である。この限りでは $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の方が優れているようだが超伝導体積分率ではずっと劣る。これらの数値の関係とか $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 組成で KClO_3 の量をふやしてゆくと $T_c = 75\text{K}$ の別構造に変わる問題とかは未解決のまま残して進まざるを得なかった。

次に述べる $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高压合成は $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の常圧合成が早い時期にOnoによってなされたが⁹⁾、 $x = 0.6$ でとどまっていたために行ったものである。 $x > 0.6$ での試み、例えば $x = 0.7$ の高压合成で、メドはすぐにたつたがエンドメンバー $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の作成条件は思いの外きびしく、“7 GPa、1320°C×1 h、出発試料75mgに対して KClO_3 6 mg”の条件ではじめてほぼ一相が得られた。またこれは $T_c = 60\text{K}$ の正方晶の超伝導体と判明したが、上

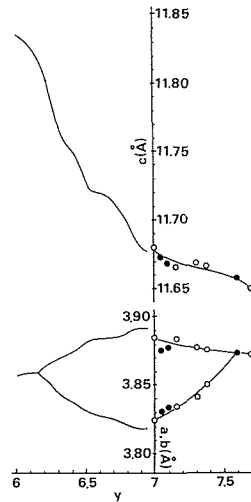


図2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子常数。 $y > 7$ の黒丸は y の内挿値。 $y < 7$ は常圧合成試料¹⁶⁾

記温度圧力共に通常の使用値をこえるので $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 自身については詳しく調べにくく、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高酸素圧処理で代りを行うこととなった。

この点を少し説明するとこうである。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は正方晶で絶縁体である。それがOの量を増してゆくと斜方晶となり(図2参照)超伝導性を示し始め、常圧作成試料のエンドメンバーは斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ で $T_c = 93\text{K}$ となる。従って超伝導の $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が正方晶になることは上記の意味では予想外であった。しかし $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が斜方晶であるのは図1(B)の

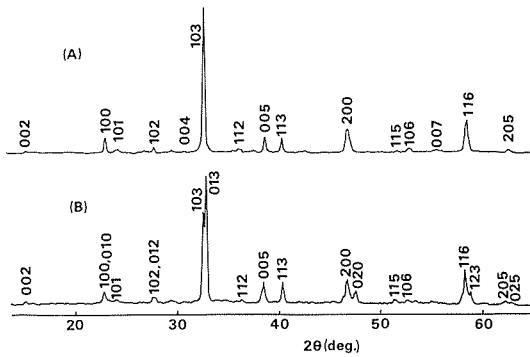


図3 YBa₂Cu₃O_yのX線回折線図。(A)正方晶。6 GPaの高酸素圧下で作成。(B)斜方晶。酸素気流中炉冷。

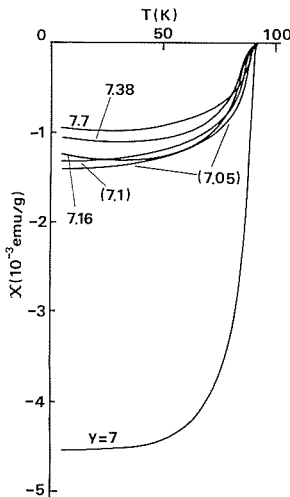


図4 SQUIDによる帯磁率の温度変化。カッコのyは内挿値。

Cu1面にOの欠陥があるためであり、高酸素圧下でOがその欠陥を埋めてゆくとよくなる。それを調べるのはYSr₂Cu₃O_yより常圧で既に“1-2-3”構造をとるYBa₂Cu₃O_yの方が適当であろう。

YBa₂Cu₃O_yの高酸素圧処理は圧力6 GPaで、温度(1000°C近傍)とKClO₃の量とを色々変えて行った。まず正方晶が得られるのは図3のX線図に見られる通りで¹¹⁾、この試料の酸素分析を行ったところO_{7.7}であった。酸素分析はLECO、TC-136の不活性ガス溶解・赤外吸収法で精度の点に問題はあるかもしれないが、常圧合成の酸素量がO_{6.9}とO₇とであったから誤差

は±0.1程度と思われる。KClO₃の量を種々変えて作成した試料のうち、十分試料の量があるものについてだけ上記の方法で酸素量を求め、他は内挿によってその値を推定した。こうして酸素量と格子常数の関係を作ると常圧合成の分まで含めて図2のようになった¹²⁾。酸素量がふえると斜方晶が再び正方晶に戻る。ところで超伝導性とはいうと、図4のように転移開始温度に

関する限りT_c=92Kのみである。となるとO₇の斜方晶(T_c=92K)が高酸素処理後も多少残存してT_c=92Kを示しているとも疑われるが、図5の2θ~47°付近の(200)、(020)回折線の酸素量による変化に見られるように、Oは結晶粒界などでなくバルクに入り、構造それ自身を変化させていると見てよさそうである。そこでTokuraら¹³⁾の処方箋を拡張してCuO₂面のホールの数とT_cとの関係を探ってみると図6のようになる。これまでの結果ではホールの数を変化させるとT_cに山が現れるというものであったが、高酸素圧処理のYBa₂Cu₃O_yはそれに従わない。

Tokuraらの処方箋というのは(Ca_xY_{1-x})Ba₂Cu₃O_y、Y(La_xBa_{1-x})₂Cu₃O_yなど非常に沢山の“1-2-3”型について酸素量y(測定値)、ホールの数(価数よりの計算値)とT_cとをプロットして得られたもので、YBa₂Cu₃O_yにあてはめるとCu1面(CuOチェーン)に(y-6.5)コのホールがトラップされ、Cu2面(CuO₂面)に(y-6.5)/2コのホールがキャリアとなって現れると説明される。もちろんTokuraらの解折は殆どy≤7のデータに基くものであるから、y>7では拡張し過ぎているがホールの分配そのも

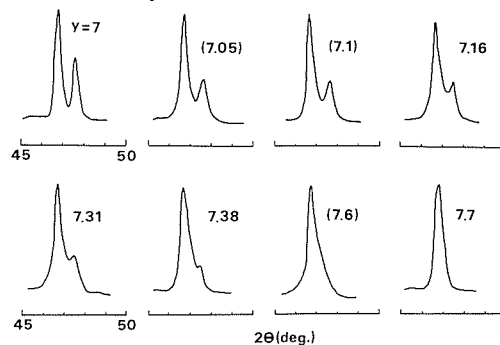


図5 酸素量yの増加による斜方晶(200)、(020)の正方晶(200)への変化。カッコのyは内挿値。

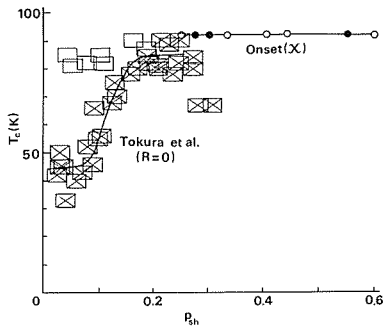


図6 “1-2-3”系のCuO₂面のホール濃度とT_cの関係。矩形はTokuraら¹³⁾による。黒丸はYBa₂Cu₃O_yのyが内挿値であることを示す。

のよりy>7におけるホールの絶対数の大きいことが問題なので、それを見るためだけに上記の方法を借用させていただくことにする。

さて高酸素圧処理の最も進んだYBa₂Cu₃O_{7.7}についてホールの数を考えると次のようになる。CuO₂面ではy=7の0.25コ/Cuから0.6コにもふえた。CuOチェーンでは0.5コ/Cuから1.2コへの増加である。しかもT_cは変らない。これは不思議である。CuOチェーンといったが、ここではOがふえたのでCuO_{1.7}面となっているはずだが、この面に1.2コ/Cuのホールが伝導にも参加せずトラップされていることは可能であろうか。そもそも超伝導銅酸化物の研究で初期の段階から注目されたのは、Cuサイトのホール間クーロン相互作用は強く、Cuにホールが存在しにくいということであった。1.2コものホールというのはこの点工合がわるい。Cuの電子状態は通常の3d⁹、3d¹⁰L₁でよいのであろうか。過剰酸素の位置、電子状態等を調べるための良質の高酸素圧試料YBa₂Cu₃O_y (y>7) がいま非常に求められている。ところで問題はYBa₂Cu₃O_yにとどまるものではない。Tokuraら¹³⁾が調べたのにならって、今度は高酸素圧処理をYBa₂Cu₃O_y以外の沢山の試料にほどこしたとき、T_cとホールの間にどのような関係が生ずるのか。これらは超伝導メカニズム解明に直接関係するデータとなるはずで実験を急がなければならない問題となっている。

酸化物超伝導体の合成を高圧下で行うという余裕が世界的にも出てきたのであろうか。最後に最近発表された他機関の関連研究にも言及する。その一つはGoodenoughら¹⁴⁾によるNd_{0.14}Sr_{0.86}CuO₂の合成である。彼らは2.5GPaでT_c=40Kの超伝導体を作った。実は筆者もNd_{0.05}Sr_{0.95}CuO₂まで高圧合成したが、2θ~33°に不純物相折線が出たのでそれまでとしたのであった。彼等の論文には筆者と同じ組成のものも非超伝導体と記載されているし、彼らの成

功した組成ではX線図に2θ~33°の不純物相が見られるがともかく彼らは超伝導体を作ったのである。Goodenough一流の考えでNdを入れてゆくとCuOの距離が伸びることを手がかりにしたようであるが、つくづく合成研究は色々な人が色々な角度からしなければいけないとの思いを深くする。詳しい製法や構造は明らかにされていないが高圧合成のBa_{0.2}Sr_{0.8}CuO₂でT_c~90Kが得られた¹⁵⁾と聞いたときも同じ思いであった。高圧合成はまだ宝捜しの段階にあるといえよう。筆者のもとでもPb1212型と思われるも

のでT_c~110Kの徴候が見られるけれどもまだ組成が同定できていない。以上が筆者がこの3月定年退職するまでの高圧合成超伝導体関係の仕事であるが、文頭に述べたようにペロブスカイト研究グループは伝統のある研究グループであり、当研究所に超伝導材料研究マルチコアの新物質探索コアが設置されていることでもあるので、ぜひこの仕事が引き継がれ発展されるよういま強く望んでいる。

謝辞 マルチコアの制度で研究がスムーズに進んだことを感謝します。

文献

- 1) 岡井敏、福長脩、山岡信夫：第11回高圧討論会要旨集、p. 46 (1969)
- 2) 岡井敏、高橋恒、佐伯昌宣、吉本次一郎：第27回高圧討論会要旨集、p. 192 (1986)、B. Okai, K. Takahashi, M. Saeki and J. Yoshimoto : Mat. Res. Bull. **23**, 1575 (1988)
- 3) T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.M. Murphy and R.S. Horne : Nature **334** 231 (1988)
- 4) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusada : Physica C **159** 375 (1989)
- 5) B. Okai : Jpn. J. Appl. Phys. **28** L2251 (1989)
- 6) B. Okai : Jpn. J. Appl. Phys. **29** L2091 (1990)
- 7) B. Okai : Jpn. J. Appl. Phys. **30** L179 (1991)
- 8) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, J.J. Krajewski, J.V. Waszczak, R.M. Fleming, W. F. Peck Jr., L.W. Rupp Jr., P. Marsh, A.C.W. P. James and L.F. Schneemeyer : Nature **345** 602 (1990)
- 9) A. Ono, T. Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa : Jpn. J. Appl. Phys. **26** L1687 (1987)
- 10) B. Okai : Jpn. J. Appl. Phys. **29** L2180 (1990)
- 11) B. Okai : Jpn. J. Appl. Phys. **29** L2193 (1990)
- 12) B. Okai and M. Ohta : Jpn. J. Appl. Phys. **30**

- L1378 (1991)
- 13) Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A. I. Nazzari : *Phys. Rev.* B38 7156 (1988)
- 14) M.G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J.B. Goodenough and J.T. Markert : *Nature* 351 549 (1991)
- 15) M. Takano, Z. Hiroi, M. Azuma and Y. Takeda : *The Third ISTEC Workshop on Superconductivity (Kumamoto)*, p. 30 (1991)

- 16) Y. Nakazawa and M. Ishikawa : *Physica C*158 381 (1989)

前号「インテリジェント構造材料研究」の参考文献

- 1) R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R.T. Pascoe, *Nature*, vol. 258, 703-04 (1975)
- 2) 中西典彦、重松利彦、杉村俊和、沖中秀行、ジルコニアセラミックス 8、内田老鶴圃、p. 71-85 (1987)

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2610	Stretching of Slow Positron Pulses Generated with an Electron Linac	赤羽 隆史・千脇 光国 千葉 利信・山崎 鉄夫 塩谷 亘弘・富増多喜夫 谷川庄一郎・三角 智久 鈴木 良一	<i>Appl. Phys. A</i> 51, 146, 1990
2611	Dielectric Properties of Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ Thick-Films Prepared by Rapid-Quenching	高橋 紘一郎・上田 洋史 鈴木 健之・掛川 一幸	日本セラミックス協会学術論文誌 98, 8, 739, 1990
2612	超伝導体の構造に及ぼす組成・圧力の影響	泉 富士夫	日本金属学会会報 29, 9, 684, 1990
2613	The Systems R ₂ O ₃ -M ₂ O ₃ -M'O (R is In, Sc, Y or one of the lanthanides, M is Fe, Ga, or Al, and M' is one of the divalent cation elements)	君塚 昇・室町 英治 白鳥 紀一	<i>Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths</i> , 13, 283, 1990
2614	減圧下での加熱処理によるPTCチタン酸バリウムセラミックスの劣化機構	菱田 俊一・伊藤 憲治 ジャンフランソワ ボマル ピエール アベラール	日本セラミックス協会学術論文誌 98, 8, 885, 1990
2615	The Phase Relations in the System In ₂ O ₃ -A ₂ BO ₃ -BO at Elevated Temperatures (A: Fe, Ga, or Cr; B: Mg, Co, Ni or Cu): Part 11	君塚 昇・毛利 尚彦 中村真佐樹	<i>J. Sol. Sta. Chem</i> 87, 449, 1990
2616	Structure of the Incommensurate Composite Crystal (PbS) ₁₋₁₂ VS ₂	小野田みづ子・加藤 克夫 後藤 義人・大沢 吉直	<i>Acta Cryst</i> B46, 487, 1990
2617	混合層粘土鉱物は、「二次元結晶」の積み重ねか?	山田 裕久	<i>化学と工業</i> 43, 4, 110, 1990
2618	Optical study of the stoichiometry-dependent electronic structure of TiCx, VCx, and NbCx	小出 常晴・加藤 博雄 設楽 哲夫・大谷 茂樹 福谷 博仁・石沢 芳夫 藤森 淳・宮原 恒昱 三友 譲・堤 正幸	<i>Physical Review B</i> 42, 8, 4979, 1990
2619	Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of B-Silicon Nitride	田中 英彦・上の 蘭 聡 斉藤 文夫	<i>J. Am. Ceram. Soc.</i> 73, 8, 2441, 1990
2620	Determination of Ternary-System Cation Distribution in (Co, Ni, Zn)SiO ₃ Pyroxone Employing Two-Wavelength Anomalous Dispersion with Synchrotron Radiation	月村 勝宏・佐々木 聡 大橋 晴夫	<i>Acta Cryst.</i> B46, 493, 1990
2621	Synchrotron X-Ray Rietveld Analysis of α-Hafnium Phosphate	中井 泉・泉 富士夫 今井 克宏・富田 功 河島 拓治・大隅 一政	<i>Analytical Sciences</i> 6, 689, 1990
2622	SrTiO ₃ セラミックスの粒界の組成分布	伊藤 憲治・菱田 俊一 柴垣 茂樹・横山 政人 田中 順三・板東 義雄 羽田 肇・白崙 信一	日本セラミックス協会学術論文誌 98, 8, 831, 1990
2623	BaTiO ₃ PTC Thermistors, Microstructure and Electrical Properties	菱田 俊一 P. Blanchart J.F. Baumard P. Abelard	<i>JJAP Series 2</i> 167, 1989
2624	Synthesis of gel-derived cellular alumina	若桑 睦夫・牧島 亮男 川島 正幸	<i>J. Mat. Sic. Lett</i> 9, 1304, 1990
2625	Is It Possible to Stabilize δ-Bi ₂ O ₃ by an Oxide Additive?	渡辺 昭輝	<i>Solid State Ionics</i> 40/41, 889, 1990

2626	絵でみる工業材料事典—無機材料編	田中 英彦	工業材料 38, 14, 148, 1990
2627	Defects Inhibiting 1-D Ionic Conduction in $K_x(Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56})$	渡辺 遵・藤木 良規 吉門 進三・大鉢 忠 工道 幸嗣	Solid State Ionics 40/41, 139, 1990
2628	光とのたわむれ—光機能性複合セラミックス—光学活性イオン付活発光素子	川副 博司・井上 悟	セラミックス系複合材料を知る事典 142, 1990
2629	光分解法による機能性ガラスの作製	山根 正之・井上 悟	セラミックデータブック 71, 360, 1989
2630	Planar Waveguiding Patterns photolytically Produced from $(C_5H_5)_2TiCl_2$ Impregnated Porous Glasses	井上 悟・二瓶 靖和 川副 博司・山根 正之	Proc. Ist Japan International SAMPE Symposium 28, 301, 1989
2631	絵でみる工業材料事典	井上 悟	工業材料 38, 14, 84, 1990
2632	Cubic Boron Nitride as a New Semiconductor for Optoelectronics: Luminescence Properties and Potentialities	江良 皓・三島 修	Mat. Res. Soc. Srnm. Proc. 162, 555, 1990
2633	Ultraviolet Light-Emitting Diode of Cubic Boron Nitride PN Junction	江良 皓・三島 修 和田 芳樹・田中 順三 山岡 信夫	Springer Proceedings in Physics, 38, 386, 1989
2634	Flux Growth of $Ax(Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56})$ (A=K, Rb, Cs) Single Crystals	藤木 良規・吉門 進三 渡辺 遵・大鉢 忠 佐々木 高義・谷口 一郎 三橋 武文・小野田 義人 石井 紀彦・藤木 良規 大坂 俊明	Solid State Ionics 40/41, 136, 1990
2635	Raman Scattering Studies of the one-Dimensional Ionic Conductors K-B-Priderites (B=Zn, Ga) and Potassium Gallotitanogallate	門間 英毅	Solid State Ionics 40/41, 150, 1990
2636	オクタカルシウムホスフェートの溶解機構	門間 英毅	Phosphorus Letter 9, 11, 1990
2637	絵でみる工業材料事典	〃	工業材料 38, 14, 222, 1990
2638	窒化珪素の液相焼結中における微構造発現過程	三友 護	窒化珪素セラミックス 2, 93
2639	Growth of Uncracked Barium-Sodium Niobate Crystals	月岡 正至・黒岩 慎一郎 田野倉 保雄・小林 美智子 嶋津 正司・堤 貞夫	Modern Physics Letters B 4, 16, 1017, 1990
2640	Rietveld analysis of the modulated structure in the superconducting oxide $Biz(Sr, Ca)_2Cu_2O_{8+x}$	山本 昭二 小野田 みつ子 室町 英治・泉 富士夫 石垣 徹・浅野 肇 山本 昭二	Physical Review B 42, 7, 42, 1990
2641	Rietveld法による変調構造解析プログラム	山本 昭二	日本結晶学会誌 32, 229, 1990
2642	Inclusion Behaviour of Benzoic Acid towards Intercalates of α - and γ -Zirconium Hydrogen Phosphates with 2-Aminopropylamino-Substituted β -Cyclodextrin	木島 剛	J. Incl. Phenomena 9, 171, 1990
2643	Studies on $Ba_{2.92}Na_{0.57}Nd_{0.91}Nb_{10.17}O_{30.00}$ with Tungsten Bronze Type Structure	月岡 正至・田野倉 保雄 小林 美智子・堤 貞夫	Modern Physics Letters B 4, 16, 1053, 1990
2644	Nitridation of Sol-Gel Derived Fibers	関根 正裕・片山 真吾 三友 護	Proceeding of the International Symposium on Fine Ceramics Arita '90 222, 1990
2645	Microstructures in Superconductive Oxides Revealed by HRTEM	堀内 繁雄・正田 薫 張 学華・太田 正恒 松井 良夫	JJAP Series2 2, 137, 1989
2646	HRTEM Study of Crystal Structures and Microstructures of High-Tc Superconductors $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($x=0\sim 1.2$)	松井 良夫・李 旭 小野 昭・堀内 繁雄 鶴田 忠正	Proceeding for the XIIth International Congress for Electron Microscopy 58, 1990
2647	IV-5 α -サイアロンセラミックスの特性と応用	石沢 健喜・鮎沢 信夫 葉石 秀機・白仁田 昭 高井 政道・三友 護 道上 勇一・藤木 良規 富永 博夫	窒化珪素セラミックス 2, 239
2648	β - and β'' -Gallate, Gallium Analogues of β - and β'' -Alumina, as Catalysts for High Temperature Combustion of Methane	石沢 健喜・鮎沢 信夫 葉石 秀機・白仁田 昭 高井 政道・三友 護 道上 勇一・藤木 良規 富永 博夫	Chemistry Letters 2039, 1990

2649	レーザフラッシュ法によるセラミックスの熱定数測定のJIS化の現状	三橋 武文	The Eleventh Japan Symposium on Thermo-physical Properties 319, 1990
2650	熱収束型及び熱発散型フラッシュ法による熱拡散率測定	三橋 武文・有井 忠 牟田 史仁・藤木 良規	The Tenth Japan Symposium on Thermo-physical Properties 123, 1989
2651	熱発散型フラッシュ法による微小域の熱拡散率測定	三橋 武文・佐々木高義 有井 忠・羽田 肇 藤木 良規	The Eleventh Japan Symposium on Thermo-physical Properties 433, 1990
2652	Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Polycrystalline Tin Oxide	Jong-Heun Lee Soon-Ja Park	J. American Ceramic Society 73, 9, 2771, 1990
2653	絵でみる工業材料	広田 和士 池上 隆康	工業材料 38, 14, 42, 1990
2654	Neutron Diffraction Study of the Cu Ferromagnet $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$	小川 尚之・茂筑 高士 水野 文夫・浅野 肇 増田 博武・泉 富士夫 平林 泉・田中 昭二 井上 悟	Physica B 165&166, 1687, 1990
2655	フッ化物系ガラスとレアアースの役割		電気学会研究会資料 17, 1990
2656	High Tc Bi-BASED SUPERCONDUCTIVE OXIDES OBTAINED BY DOPING FLUORINES	堀内 繁雄・堤 正幸 小野田義人・正田 薫	Solid State Ionics 40/40, , 832, 1990
2657	コハク酸およびメチルコハク酸複合層状リン酸カルシウムの熱的挙動	門間 英毅	Gypsum&Lime 石膏と石灰 229, 1990
2658	電子顕微鏡による微構造の評価	板東 義雄	窒化珪素セラミックス 63, , 2, 1990
2659	ELECTRON-BEAM DAMAGE AND ANALYSIS AT LOW TEMPERATURE	板東 義雄・北見 喜三 横山 政人	Proceedings of the XIIth International Congress for Electron Microscopy Copyright 806~807, 1990
2660	電子放射素子としての炭化物、ホウ化物単結晶	大谷 茂樹・石沢 芳夫	日本結晶成長学会誌 17, 2, 188, 1990
2661	Characterisation of thin film and Single-crystal CVD Diamond by absorption and Luminescence spectroscopy	加茂 睦和・佐藤洋一郎 King's college A. T. collins	Materials Research Society 162, 225, 1990
2662	Effective Oxygen Partial Pressure during HIP	渡辺 明男・白崎信一 羽田 肇・守吉 佑介 菱田 俊一・山村 博	Journal of the Ceramic Society of Japan Int. Edition 198, 6, 11, 1990
2663	A. graphitic carbon nitride	関根 利守・北条 喜一 神田 久生・坂実 義雄	Journal of Materials Science Letters 9, 1376, 1990
2664	Si_3N_4 系セラミック-Ni接合界面の電顕観察	M. E. Brito 弘津 禎彦	日本金属学会会報 29, 11, 910, 1990
2665	Synthesis and Sintering of SiC-C Powder Mixture from $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ and Phenol Resin	田中 英彦・広田 和士 金 哲鎬	Journal of the CERAMIC SOCIETY of Japan International Edition 98, 616, 1990
2666	結晶化学と物質探索	室町 英治	日本物理学会誌 45, 11, 797, 1990
2667	Nonstoichiometry and Mixed Pr Valency in $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Pr}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$	鬼頭 聖・泉 富士夫 澤 博・石垣 徹 秋光 純・浅野 肇 加藤 克夫・古賀 哲哉 須田 幸助・長沢 博	Japanese Journal of Applied Physics 29, 10, 183, 1990
2668	Die Struktur der eindimensional fehlgeordneten Blei-Vanadiumbronze $\beta\text{-Pb}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$		Acta Cryst 46, 1587, 1990

メ モ

運営会議

6月24日、第119回運営会議が、1)平成4年度予算について 2)最近の研究についての議題で開催

された。

研究会

7月19日、第7回結晶構造解析研究会が「Bi銅化

合物超電導体の構造と物性」の演題で開催された。

8月8日、第56回結晶成長研究会が「ソウル国立大学における材料研究」の演題で開催された。

8月19日、第45回結合状態研究会が「トパーズに於ける熱退色現象」の演題で開催された。

8月28日、第1回BCN研究会が「C₆₀クラスターと固体C₆₀の電子状態」の演題で開催された。

人事異動

山田裕久（第15研究グループ研究員）

第15研究グループ主任研究官に昇任させる

小松正二郎（超高温ステーション研究員）

超高温ステーション主任研究官に昇任させる

（以上平成3年7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、「マレーシアファインセラミックス研究評価調査」のため平成3年6月16日から平成3年6月22日までマレーシアへ出張した。

管理企画課課長坂元思無邪は、「マレーシアファインセラミックス研究評価調査」のため平成3年6月16日から平成3年6月22日までマレーシアへ出張した。

超高温ステーション主任研究官石垣隆正は「第10回プラズマ化学国際シンポジウムに参加発表及び熱プラズマセラミックス粉体プロセッシングに関する討論」のため平成3年8月2日から平成3年8月15日までドイツ連邦共和国及びフランス共和国へ出張した。

第9研究グループ主任研究官井上悟は、「第7回非晶質固体の物理に関する国際会議に参加発表」のため平成3年8月4日から平成3年8月11日まで連合王国へ出張した。

第15研究グループ研究員下村周一は、「X線分析手法に関する環太平洋国際会議参加」のため平成3年8月12日から平成3年8月17日までアメリカ合衆国へ出張した。

外国人の来所

1. 来訪日時 平成3年6月27日

来訪者名 Mr. Werner G. Kontora
米国 元NASA職員

2. 来訪日時 平成3年7月8日

来訪者名 Prof. Gordon B. Donaldson 他4名

英国 University of Strathclyde

3. 来訪日時 平成3年7月18日

来訪者名 王 建 華 他2名
中国 成都科学技術大学学長

4. 来訪日時 平成3年7月31日

来訪者名 Herudi Kartowisastro
インドネシア 科学院科学技術基盤整備担当局長

5. 来訪日時 平成3年8月1日

来訪者名 朴 正 澤 他7名
韓国 科学技術處技術振興局技術調査課長

第19回無機材質研究所研究発表会のお知らせ
当研究会では、研究発表会を平成2年度で研究が所期の目的を達成した、グループ研究2課題、特別研究2課題の研究成果について下記により行います。

記

日時 平成3年11月27日(水)10:00~15:00
場所 科学技術庁研究交流センター国際会議場
茨城県つくば市竹園2丁目20-3
題目 金属典型元素カルコゲナイドに関する研究
ニオブ酸バリウム・ナトリウムに関する研究
ダイヤモンドの半導体化に関する研究
(特研)
超耐摩耗性材料の開発研究(特研)
参加費無料(当日会場にて受付)

詳細については、次号(第130号、平成3年11月発行)に特集する予定です。

発行日 平成3年9月1日 第129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