

無機材研ニュース

第27号

昭和49年6月

酸化レニウムの研究

第14研究グループ

昭和49年度に酸化レニウム (ReO_3) グループが発足した。 ReO_3 は1931年から知られているイオン結晶で室温では $1 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 程度の抵抗を示す。すなわち金属 Re よりも更に電気伝導度の高い金属である。構造は正八面体を頂点でつなげたもので、非常に隙間の多い構造である。このようなイオン結晶で且つ電気の良い良導体はほかにもあるが、 ReO_3 がその典型的なものであるといつてよい。この典型物質について次のごとき研究を行う予定である。

大型単結晶の育成

Re^{+6} は元来一番酸化された状態ではなく、 Re^{+7} が存在する。

このため ReO_3 も正規組成からずれやすいだけでなく、真空中で約400℃で ReO_2 と Re_2O_7 に分解される。このような場合単結晶育成に有効な方法はフラックス法か化学輸送法で現に65Kbarの高圧下のフラックス法や I_2 を使った輸送法で単結晶が得られている。一辺2mm位のものであるが、後述する陽電子法には更に大型単結晶があった方が都合が良いので、化学輸送法でまず大きな単結晶を作る必要がある。元来化学輸送法で作られた ReO_3 は正規組成に近いものだとされているが、我々はそれを次の方法でチェックする予定である。

キャラクタリゼーション

ReO_3 は電子顕微鏡格子像観察に適した試料で、正規組成からのずれが格子のずれになって現れるはずであるから、うまくいくと目で見ながら試料が作れるということになりかねない。一方、電気の良い良導体で試料の良さをみる簡単な方法に室温と He 温度で、電気抵抗の比を調べる方法がある。現在作られているのは抵抗比100位のものであるがこれを一桁か二桁あげたいというのが願いである。化学的な方法もちろん使う必要がある。

結合状態その他の研究

価電子の空間、運動量、エネルギー分布。

イオン結晶で電気伝導性化合物というと、金属と絶縁体の両方の良い性質を兼ね備えているのではないかとすぐ考えられるが、電気を伝えるといってもその伝える電子には色々な状態があり、元来今使っているイオン結晶なる言葉もどのような意味でいっているのかははっきりしない点がある。これまでエネルギー状態は各種物質で相当調べられているが、電子の空間分布についてはいまだはっきりと系統だった知識は持っていない。 ReO_3 は先に述べたようにイオン性を持つ良導体の一方の典型であつてこれから様々な化合物をへて金属につながっていく。我々はその道筋に沿って表記の研究を行い元来分つたようでは分らないイオン結晶と金属の間をつなぎたいと思っている。 ReO_3 そのものを対象としては、この単結晶について陽電子消滅法を利用する。種々の方向での角度相関曲線をとることにより、共有結合性や価電子の空間分布についての知識が得られるはずである。

エネルギー状態についてはESCAの研究が既にあり、分解能のあつた測定を行うことが要求される。ドハース・ファンアルフェン効果の測定も既に幾つかあるが、なお研究を進めねばならぬ点もある。また ReO_3 と WO_3 の如き類似の化合物で且つ絶縁体との間の固溶体を作り、種々の性質を調べるのも伝統的な手法の一つで必要なことである。一方では、化合物伝導体をその持っている性質を直接調べることにより研究していくのが、良い性質を引張り出すには効率のよい方法であるが、そのような研究としては、 ReO_3 の塑性的研究を行う予定である。また ReO_3 自体更に酸化され得るものではあるが、一応酸化物で空中で安定であるので、その点に着目して、微粒子を作り、寸法が小さいことの効果及び表面状態についても研究を進める予定である。

なお ReO_3 に関してはこれまでに100編位の研究がある。

ダイヤモンドの研究

第8研究グループ

ダイヤモンドは単体の炭素から構成された結晶であることが17世紀の末頃Tennantによって実験的に立証された。それ以来、多くの科学者が天然ダイヤモンドの成因、並びにその合成に熱中してきた。最初に近代科学的方法でダイヤモンドの合成実験を開始したのは高圧物理学の開祖として知られている Bridgman である。彼自身は合成に成功せずに世を去ったが、その成果はGE社の研究グループに引き継がれ、高温・高圧を維持できる装置の開発と触媒の発見によって、初めて成功したことは有名である。

最近のダイヤモンドの合成に関する研究は半導体としての性質や高熱伝導度を利用したエレクトロニクス材料として、また超硬材料の切削工具材料等の応用を指向して、大粒高純度の単結晶の育成、常圧付近での薄膜の合成、あるいは加圧焼結による焼結体ダイヤモンドの合成に向けられている。これらダイヤモンドの合成方法の発展はその応用面を拡大するのみならず、工業的に重要な材料を供給することが期待される。他方、ダイヤモンドの生成過程を究明することは炭素の化学やダイヤモンドの物性面からも多くの興味深い現象を含んでいる。

第8研究グループ(ダイヤモンド)では炭素研究グループで得た研究成果を土台として次のような研究課題について研究を進めて行くことを計画している。

単結晶の育成に関する研究

単結晶の育成はその材質の物性を研究するために必要であるのみならず、応用面を開拓するためにも重要である。ダイヤモンド単結晶を合成する確実なる方法は高温高圧下における溶媒法であるので、この合成法を用いて単結晶の育成を行う。その際に一般的不純物はもちろんであるが、特に窒素に重点を置き、物性測定可能な良質大粒の単結晶を得るための研究を計画している。

薄膜に関する研究

先の溶媒法はダイヤモンド安定領域下のオーソドックスな合成方法であるが、最近、常圧付近の圧力下、すなわち黒鉛の安定領域下で化学蒸着法、VLS法、イオン

ビーム蒸着法等の技術を用いてダイヤモンドを合成する方法が開発されている。これらの合成法は一部では成功しているが、不明な点が多く、まだ確立されていない。この黒鉛の安定領域下で合成されたダイヤモンドの薄膜は興味ある物性と応用が期待される。まず合成装置の開発から着手し、後述するダイヤモンドの表面状態の研究と連携を保ちながらこの研究を推進し、更にその応用方面の研究へと展開して行くことを考えている。

焼結に関する研究

ダイヤモンドの多結晶は僅少ではあるが天然に産し、カーボナドの名称で知られ、さく岩用工具として珍重されている。その焼結体の合成に関する研究は世界的に注目されている研究課題で、ソ連などで強力に推進されている。この材料は超硬物質の切削工具として非常に期待されている。

焼結の研究において、その出発物質は焼結体の特性を左右する重要な要素の一つである。この研究を行うに際し、炭素研究グループで得た成果を土台として、衝撃加圧法によりダイヤモンド粉末の合成研究から着手し、出発物質と関連してその加圧焼結の研究を行うことを計画している。

表面状態に関する研究

黒鉛の安定領域下での気相合成、あるいは焼結体の合成研究において、重要なポイントは黒鉛の核形成、あるいはダイヤモンドから黒鉛への相転移を防ぐことであろう。これらの機構を究明することは気相合成、焼結体の合成条件を確立するためにも必要である。これらの問題は表面の影響を無視することはできない。

この研究においてはダイヤモンドの表面への炭素原子の凝縮と蒸発の問題に焦点を合せ、異種原子の吸着等による表面構造の変化、並びにその表面と各種気体との化学反応性について研究を行い、ダイヤモンド表面に関する特徴を把握することを計画している。またその表面状態と関連して常圧、高圧下におけるダイヤモンド→黒鉛の相転移の研究も行うことを計画している。

赤外スペクトルによる無機材質の研究

赤外分光測定の対象となるのは、ほぼ $14,000\sim 10\text{cm}^{-1}$ の波数領域であるが、このうち $14,000\sim 4,000\text{cm}^{-1}$ のいわゆる近赤外領域はむしろ可視領域の分光の延長という性格が強い。無機化合物の赤外吸収あるいは反射スペクトルを測定すると大部分のものは $4,000\text{cm}^{-1}$ 以下の赤外あるいは遠赤外領域に構造を持ったスペクトルを示す。これらは主として結晶の光学的格子振動あるいは分子の振動によるものであるが、観測されるバンドの位置、数、強度等は、その物質を構成している原子の種類、化学結合の性質、結晶あるいは分子の対称性等によって異なる。したがって赤外スペクトルを解析することによって物質の構造に関する情報が得られる。無機材質の研究においては特にガラス状態の物質の構造、固溶体あるいは不定比化合物の局在構造の研究、また温度変化をさせて測定を行うことにより、相転移に伴う物質の構造、物性の変化の研究などに有力な手段となる。更に物質に微量に含まれる分子、イオンの研究、あるいは表面に吸着した分子の研究などにも利用されている。

例として固溶体、 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 、及びカルコゲンガラスの赤外スペクトルを取上げてみる。 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶体はスピネル構造を持ち、含まれる陽イオン Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} のうち、 Fe^{2+} 及び Mn^{3+} が八面体位置をとりやすいため、四面体位置には Mn^{2+} と Fe^{3+} が、また八面体位置には、 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が入ると予想される。すなわち、 Fe_3O_4 は逆スピネル、 Mn_3O_4 は正常スピネルであるが、 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ では x の変化に従って、逆スピネルから正常スピネルへと連続的に変化するものと考えられる。また Mn^{3+} (d^4)はJahn-Teller効果を生ずるイオンであり、このイオンが八面体位置へ入るとsiteの対称が立方対称からひずむと予想される。結晶系としては、 Mn^{3+} の含量が少ないうちは立方晶系を保っているが、含量がある程度以上になるとひずみが協力的にそろって正方晶系になると考えられるが、X線の測定結果によれば、 x がほぼ2.00以上になると結晶系は立方晶系から正方晶系になる。立方スピネルでは4個のモードが、正方スピネルでは10個のモードが赤外スペクトルに活性になるが、図1に示したように、この固溶体の遠赤外吸収スペクトルは Fe_3O_4 から Mn_3O_4 へとMnの含量が増加するにつれて連続的に変化する。特に $500\sim 300\text{cm}^{-1}$ に観測される吸収は x がほぼ1.00以上になると分裂をはじめ、分裂のようすは結晶系が立方晶系から正方晶系に変るところで不連続な変化を示さない。この吸収帯の分裂は Mn^{3+} がかなり八面体位置に入り、局在的なひずみが生ずることによると考えられ、

立方晶系においても局在的なひずみが存在することを表わしている。

カルコゲンガラスの赤外スペクトルの1例としてAs-Se系ガラスの吸収スペクトル(主吸収バンドのみ)を図2に示す。図に見られるように、ガラス状セレンに砒素を添加すると 240cm^{-1} にピークを示す新しい吸収が現れ、その強度は砒素の添加量とともに著しく増大することが分る。純粹のガラス状セレンの 257cm^{-1} の吸収バンドは Se_8 という八員環分子に起因しており、一方 240cm^{-1} の吸収バンドはピラミッド型の AsSe_3 分子基によると解析される。ところで、ガラス状セレンは鎖状の Se_n と環状の Se_8 とから成るとされているが、上記の結果から砒素がセレンに添加された場合砒素はピラミッド型の $(\text{AsSe}_3)_n$ の形にとりこまれ、その際 Se_8 分子基を減少せしめることが分る。

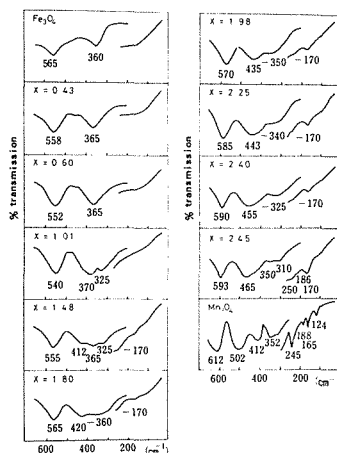


図1 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の遠赤外吸収スペクトル

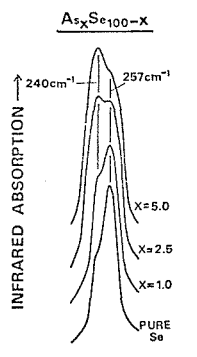


図2 As-Se系ガラスにおける 250cm^{-1} 近傍の赤外吸収バンドの組成依存性

第4回結晶成長国際会議 (ICCG4) に出席して

第13研究グループ総合研究官 小松 啓

この3月25日から29日にかけて第4回結晶成長国際会議 (ICCG4) が東京の経団連会館で開催された。この会議は3年毎に開かれ、ボストン (1966)、バーミンガム (1968)、マルセーユ (1971) ついで東京と、回を追って盛会となっている。今回は実際の参加者 754名 (うち国外から 200名)、同伴者36名と大人数であった。一般講演数は 340近くあったが約30ほどの取消しがあったようである。

パレスホテルでの開会式では結晶成長国際機構 (IOCG) の会長であるブリストル大学の F.C. Frank 教授が「日本の雪華の研究」と題して、今の古河市の殿様であった土井利位の「雪華図説」(1833)の紹介から始めて、故中谷宇吉郎先生の「雪の研究」を中心に講演された。雪に特長的に見られる切れ込みの形態を説明するのに lacunary growth という用語が使われた。しかし、依然として六角形の雪の形態の成因は未知であるという印象が残った。

一般講演は3会場に限定されていた。前回のマルセーユ会議ではパラレルセッションが多すぎて困ったが、その反省がいかされた。特に招待講演同志の重複は避けてあり、ほぼ全体にわたってトピックスの聴講ができた。

一般講演の内容は21のカテゴリーに分類され、ベスト5が①メルト成長 ②気相成長 ③モルフォロジー ④完全性 ⑤エピタキシーである。しかも①と②で全体の四分の一以上を占め、ベスト5で全体の半分以上となっている。この順位は、結晶成長の研究の駆動力が「よくコントロールされた結晶を効率よく得る」という産業上の要請にあることを示しているようである。

3年前のマルセーユ会議に比べて、モルフォロジーの研究が第9位から第3位になり、逆に溶液成長が第4位から第11位になっているのが今回目立った点である。これはプログラムの編成の仕方にも左右されようが、モルフォロジーの研究は古くて新しい問題であり、ここで再び研究の対象とされはじめたことのように思われる。その理由の一つに、界面の形態の理論と実験の相互の接近が目覚しくなりつつあることがあげられよう。実験面では特に走査型電子顕微鏡が光学顕微鏡同様に用いられ、モルフォロジー研究に一役買うようになってきている。また、メルト成長の研究にファセット、ストリエイション等のマイクロモルフォロジーの解析から進む方法が定着しつつあり、着実な成果をあげている。

CZ法では自動径制御が常識となりつつある。結晶によって異なるが、重量法での成功例が多いという印象を受けた。

今回の会議ではトピックス的なセッションとして、「ガーネット」と「生体と高分子」が目新しいものであった。結晶成長も電子材料から生体まで拡大したようである。ただ、「工業的な結晶化」といったトピックスが皆無であったのは少し淋しかった。現実には、食塩、砂糖、化学肥料、化学調味料、薬品等、核形成と結晶粒径制御、形態のコントロール等産業上重要な問題があるはずである。このようなことは全部解決していて、今更研究の余地が無いものとは到底思われぬ。

特別講演は Frank の外に Amelinckx, Chernov, Laudise の3講演があった。いずれもさすがによく整理されていて、聴講することが楽しかった。中でも Amelinckx の「結晶中の欠陥」の話はベルギー人とも思われぬ流ちょうな英語と素晴らしい電子顕微鏡写真で全く息をつかせなかった。

ソ連の Chernov の話はモルフォロジーに関する理論的な理解についてであり、彼が10数年にわたって行ってきた研究のエッセンスの紹介であった。これに近い研究は米国の Jackson がコンピューターによるシミュレーションを中心に進めているのに対し、Chernov は実験屋と協同し忠実な観察を基本としている。この行き方は国柄を反映しているように思われて興味深かった。

ベル研究所の Laudise の「21世紀における結晶成長」の話は25年先の人口増、エネルギー消費量等を統計的に外挿して推論をする夢物語であった。このような未来予測の話は話をする人の気質がよく出るものであるが、この点 Laudise は楽天的で、結晶成長は材料科学の鍵であり必須条件であることを強調していた。一体にベル研の人達は単結晶の有効性に全市の信頼を置くようで、彼もその例外ではなく、単結晶は我々の子供の子供のそのまた子供の時代になっても不可欠のものであると信じている。抽象的な西暦2000年という数字上の考え方でなく、子供という世代の交代で未来を考えるのはいかにも子供好きの彼らしい話振りであった。

結晶成長の研究は典型的な境界領域の分野であり、いろんなバックグラウンドの研究者がそれぞれの分野での専門用語を用いるため、ともすると理解に混乱が生じ易い。例えば Singular surface の理論上の定義と実験・観察する側での記述のずれや、二次元核と三次元核に関する描像、思い方の差などがその例である。Streation, Lineage, Banding, Zonal structure 等の明確な使い分けを果して何人ができるであろうか? もっとも、このような用語の不統一が議論の出発点の一つともなり、相

互の情報交換によって、これらの概念が豊富になってゆくのはこのような国際会議の意義でもあろう。

わが国の発表者には20代、30代の若い研究者がかなりあったことはお互に喜ばしいことである。ひっこみ思案でないこれら若い研究者は各自各様に討論に加わり大き

な刺激を受けたようである。第一線の研究者と直接話をした経験は将来必ず良い結果を生むだろう。

今回の ICCG 5 は再び米国に戻り、1977年7月にMITで開催予定となった。多数の優れた研究がわが国からも発表されることを期待したい。

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
A New Type of Twin in an AlN Crystal	堀内繁雄・石井敏彦	J. Cryst. Growth 21 17 (1974)
Formation de Fe ₂ S ₃ Cubique	山口成人・和田弘昭	Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 96 213 (1973)
窒化アルミニウムの焼結と不純物酸素	酒井利和・岩田 稔	耐火物 26 193 2 (1973)
表面観察における反射電子線像の特徴と分解能	藤木良規・平田 衡	日本鉱物会誌 89 817 (1973)
Positron Annihilation in ZrO ₂ : Angular Correlation	津田惟雄・三橋武文 千葉利信	J. Phys. Soc. Japan 36 2 523 (1974)
Photoluminescence of SnS ₂ Single Crystals	葛葉 隆・江良 皓 石沢芳夫	Phys. Lett. 46A 6 413 (1974)
The Synthesis of α-Si ₃ N ₄	三友 護・田中広吉 田中順三	窯業協会誌 82 2 72 (1974)
真空蒸着法による鉄硫化物の合成	中沢弘基・大坂敬明	鉱物学雑誌 11 2 25 (1974)
遷移金属カルコゲン化合物の結晶化学	中平光興・川田 功 中沢弘基	鉱物学雑誌 11 2 51 (1974)
β-Si ₃ N ₄ Single Crystals Grown from Si Melts	猪股吉三・山根典子	J. Cryst. Growth 21 317 (1974)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
Thin Film Cathode of Lanthanum Hexaboride (LaB ₆)	大島忠平・河合七雄	真空科学国際会議	3 月 25 日
Crystal Growth of Non-Stoichiometric V ₅ S ₈ by Chemical Transport	佐伯昌宣・中野みつ子 中平光興	結晶成長国際会議	3 月 25 日
Preparation of Silicon Nitride Single Crystals by Chemical Vapor Deposition	木島弋倫・瀬高信雄 田中広吉	結晶成長国際会議	3 月 25 日
SiC長周期構造の合成	井上澄三郎・猪股吉三・田中広吉	結晶成長国際会議	3 月 26 日
Morphology and Imperfection of Hydrothermally Synthesized Greigite	堀内繁雄・和田弘昭 毛利尚彦	結晶成長国際会議	3 月 27 日
Nucleation of Ice from Water	宮沢靖人・G.M.Pound	結晶成長国際会議	3 月 28 日
Flux Growth and Surface Observation of ZrO ₂ Single Crystals	藤木良規・鈴木淑夫	結晶成長国際会議	3 月 29 日
Growth Mechanism of Flux-Grown YAG	小松 啓・本間 茂・宮沢靖人 木村茂行・進藤 勇	結晶成長国際会議	3 月 29 日
少量のSまたはTeを含む非晶質Seの赤外スペクトル	大坂俊明	応用物理学会	4 月 1 日
亜酸化アルミニウム	山口成人	応用物理学会	4 月 1 日
LaB ₆ の蒸着に際して岩塩下地との反応により生成したLaOCl膜	堀内繁雄・大島忠平 河合七雄	応用物理学会	4 月 1 日

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
ヒ素-硫黄系ガラスの均質化について	大庭茂樹・上野精一・長谷川泰	日本化学会	4月3日
Gd _{1-x} Eu _x B ₆ の磁性	青野正和・河合七雄	日本物理学会	4月3日
Gd _{1-x} La _x B ₆ の磁性	青野正和・河合七雄	日本物理学会	4月3日
Gd _{1-x} Yb _x B ₆ の磁性	青野正和・河合七雄	日本物理学会	4月3日
ふく射透過性固体における2次元温度場の解析	栗山正明・片山功蔵・長谷川泰	日本機械学会	4月3日
Self-Consistent Phononによる相転移の理論 I	山本昭二	日本物理学会	4月4日
Self-Consistent Phononによる相転移の理論 II	山本昭二	日本物理学会	4月4日
Characterization of Crystal Surface by Optical Microscopy (I)	小松 啓	結晶成長国際セミナー	4月5日
NiO単結晶での角度相関	千葉利信・津田惟雄	日本物理学会	4月5日
硫化物での陽電子の寿命	津田惟雄・千葉利信 大谷槻男・野口正安	日本物理学会	4月5日
ZrO ₂ , WO ₃ での角度相関	津田惟雄・千葉利信	日本物理学会	4月5日
V ₅ S ₈ 単結晶の磁氣的及び電氣的性質	野崎浩司・佐伯昌宣 中平光興・石沢芳夫	日本物理学会	4月5日
有限温度, 反強磁性半導体中心に於ける自縄自縛 マグネティックポーラン(II)	梅原雅捷	日本物理学会	4月6日
少量のGeを含む非晶質Seの赤外スペクトル	大坂俊明	日本物理学会	4月6日

★ M E M O ★

運 営 会 議

3月18日, 第49回運営会議が「研究所の将来計画について」の議題で開催された。

研 究 会

高圧力研究会(第9回), 3月5日, 「立方型BNの合成とその性質」の議題で, G.E. Dr.R.C. Devries氏を招いて開催された。

アルミナ研究会(第2回), 3月8日, 「結晶の表面作用と触媒作用について」の議題で, オーストラリアトリボ物理研究所 Dr.J.Sanders氏を招いて開催された。

不定比化合物研究会(第14回), 3月20日, 「X線回折による電子密度分布の非球対称性の決定—東京工業大学工業材料研究所 丸茂文幸助教授」の議題で開催され, 討論が行われた。

シリカ研究会(第4回), 3月22日, 「トリジマイト相について」の議題で開催され, 討論が行われた。

ガラス状態研究会(第6回), 3月27日, 「カルコゲンガラス合成について, カルコゲンガラスの分析と均質化について, カルコゲンガラスの赤外分光による研究, カルコゲンガラスの熱伝導についての研究」の議題で開催され, 討論が行われた。

学 位 授 与

氏 名	論 文 名	授与年月日	授与大学名	学 位 名
三 橋 武 文	ZrO ₂ の鉍物化学的研究	昭和49年3月14日	早稲田大学	工学博士

発 行 日 昭和49年6月1日 第27号

編 集 ・ 発 行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

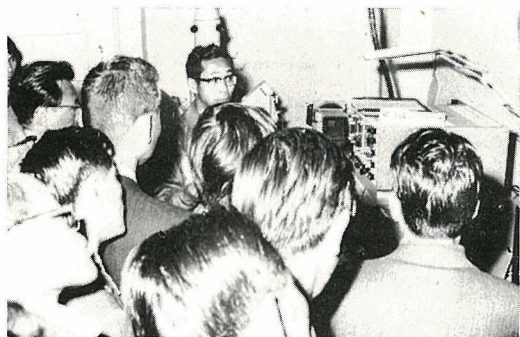
電 話 0298-57-3351

アルミナ研究会(第3回), 3月22日, 「超高压電子顕微鏡の現状と将来—名古屋大学 上田良二教授」の議題で講演が行われた。

硼化ランタン研究会(第5回), 4月22日, 「定量的オージェ分析の金属表面への応用—電子技術総合研究所清水肇氏」の議題で講演が行われた。

所内一般公開

科学技術週間(4月15日~4月21日)に伴い当研究所は, 4月19日所内を一般に公開した。当日は周辺地域及び近郊都県からも多数の見学者が来所した。



電子線マイクロアナライザーを見学する来所者