

無機材研ニュース

第50号

昭和53年4月

昭和53年度研究題目

当研究所ではグループ研究体制により、再現性ある特性を持った材質及び新時代に必要な新しい材質の創製を効率的に推進するため、昭和53年度においては、既存研究グループの一部編成変えを行い、既15研究グループ及び超高圧力ステーションは下記の研究を行うこととなった。

第1研究グループ (複合マグネシウム酸化物： $MgO-M_xO_y$)

- (1) 焼結に関する研究
- (2) 拡散に関する研究
- (3) 欠陥平衡に関する研究
- (4) 非平衡状態に関する研究
- (5) 機械的性質に関する研究

第2研究グループ (複合チタン硫化物： $M_xTi_yS_2$)

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 結晶育成に関する研究
- (3) 構造及び物性に関する研究

第3研究グループ (複合酸窒化けい素： $MSiON$)

- (1) $Si-Al-O-N$ 系に関する研究
- (2) $Si-Y-Al-O-N$ 及び $Si-Ln-O-N$ 系に関する研究
- (3) 薄膜の作成及び物性に関する研究
- (4) 気相反応に関する研究
- (5) 高温X線回折に関する研究

第4研究グループ (酸化スズ： SnO_2)

- (1) 合成に関する研究
- (2) ルチル構造 SnO_2 の安定領域に関する研究
- (3) 欠陥構造に関する研究
- (4) 結晶構造に関する研究
- (5) ガス吸着特性に関する研究

第5研究グループ (ニオブタンタル酸カリウム： $KTa_{1-x}Nb_xO_3$)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 高圧下に関する研究
- (3) 欠陥構造と物性に関する研究

第6研究グループ (窒化ほう素： BN)

- (1) hBNの合成及び単結晶の育成に関する研究
- (2) 高圧力下のcBN合成に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) hBNの光物性に関する研究

第7研究グループ (酸化チタン： TiO_2)

- (1) 合成及び結晶成長に関する研究
- (2) 相の安定性に関する研究
- (3) 水和物の生成機構及び反応性に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第8研究グループ (ダイヤモンド： C)

- (1) 高圧力下におけるダイヤモンド合成に関する研究
- (2) 表面化学に関する研究
- (3) 薄膜の合成に関する研究

第9研究グループ (アルミノ珪酸塩ガラス： $RO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass)

- (1) ガラス形成過程に関する研究
- (2) 低温合成に関する研究
- (3) ガラス状態及び物性に関する研究
- (4) ガラスの耐化学性に関する研究

第10研究グループ (複合ピスマス酸化物： $Bi_2O_3-R_mO_n$)

- (1) イオン置換による合成に関する研究
- (2) 単結晶合成に関する研究
- (3) 相転移に関する研究
- (4) 高温融体の構造に関する研究
- (5) 半導体的性質に関する研究

第11研究グループ (ゲルマン酸塩: $\text{MO} \cdot \text{GeO}_2$)

- (1) 合成及び相平衡に関する研究
- (2) 組成・構造に関する研究
- (3) 相転移に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第12研究グループ (炭化ジルコニウム: ZrC)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 単結晶育成に関する研究
- (3) 固体内電子状態と物性に関する研究
- (4) 電子放射と表面状態に関する研究

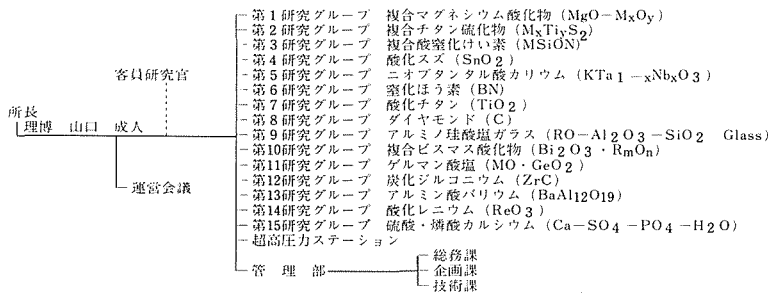
第13研究グループ (アルミン酸バリウム: $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 相平衡と結晶化学に関する研究
- (3) 結晶成長機構に関する研究
- (4) キャラクタリゼーション及び加工に関する研究
- (5) 物性に関する研究

第14研究グループ (酸化レニウム: ReO_3)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) レニウム等遷移元素を含む新しい化合物に関する研究

無機材質研究所機構



- (3) 界面物性及び触媒に関する研究
- (4) 物性に関する研究
- (5) 結合電子の電子状態に関する研究

第15研究グループ (硫酸・燐酸カルシウム: $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 化学的性質に関する研究
- (3) 結晶構造に関する研究
- (4) 物性に関する研究

超高压カステーション

- (1) 高圧力装置の大容量化に関する研究
- (2) 超高压力発生技術に関する研究
- (3) 超高压力の計測及び超高压力下の計測システムに関する研究

無機材質特別研究

- (1) 電子セラミックス材料に関する研究
- (2) 耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

予 算 12億9,181万円
定 員 170名 (内研究職 111名)

(昭和53年4月現在)

立方晶窒化ほう素 (cBN) の研究

第 6 研究 グ ル ー プ

1953年スペインのマドリッドで国際光学会が開催され、日本からは第二次大戦後初めて故久保田 広教授が出席された。会議後欧州諸国を歴訪されての帰朝報告の中で、レンズの荒摺工程にダイヤモンドツールを使用して能率を上げていることを強調された。発展途上にあつたカメラ業界は逸早く導入に踏切り、これが筆者がダイヤモンドツールに関心を持つきっかけとなつた。

この時点ではダイヤモンドは天然のもののみであつたが、ダイヤモンドの需要の増大に呼応するかのやうに、1955年米国でダイヤモンドの人造が達成され、ダイヤモンドツールの普及に拍車をかけることとなつた。

ダイヤモンドの人造に勢を得た米国GEでは、cBNの人造に挑み、1957年見事にこれに成功した。cBNを用いたツ

ールは特殊鋼や焼入鋼の研削に対して、ダイヤモンドツールに優る性能を有することが明らかにされ、広く使われるようになった。

cBNの生産はアメリカ、南アフリカ、ソビエト連邦等少数の国に限られているが、最近我国でも住友電工から製品が発売を見るに到っている。製法の詳細は各国とも秘密を守つて明らかにしていない。このやうにcBNは既に工業生産の段階に入つており、今後品質の向上・生産コストの低下・応用範囲の拡大等を巡つて、激烈な競争が展開されるものと思はれる。

一方cBNに関する研究は世界中多くのところで行われており、我国でも数ヶ所で実施され多くの成果が発表されている。しかし前記のやうにcBN研究の歴史はわずか

20年程度に過ぎず、今後の発展のために解決を必要とする基礎的な問題が数多く残されている。cBNの生産は高度の技術を必要とし、その附加価値が高い。その製品は各種の生産効率を高めるのに有用であるなどの見地から我国に適したものであるため、この研究に一層力を入れる必要があるものと思われる。

第6研究グループはBNを対象とした諸々の研究を行っている。この中には勿論cBNの合成の研究も含まれているが、前記のごとく今後の発展のためにはより広い基盤に立った研究が必要な訳である。この範囲に入ると思われる二三の研究についてここに紹介する。

cBNの合成触媒には種々のものが提案されているが、その作用機構については不明点が多く、この解明は重要である。この目的のため代表的な触媒の一つであるMgを取り上げ、高温高压下で熱差分析を行った。図1に2.5万気圧での相関係を示す。この図からMgとBNとの反応で $Mg_3B_2N_4$ が新たに生成し、 $Mg_3B_2N_4$ -BNの共晶温度がcBNの生成領域の温度下限値を支配しているとの解釈を下すことができた。

hBNは黒鉛と同じように良い単結晶を得ることが困難である。結晶成長の研究においてフラックス法で0.2~0.3mmの単結晶が得られた。未だ十分良好な単結晶とはいえないが、種々の実験の試料として活用されている。その一つとしてラマンスペクトルの研究がある。レーザーラマン分光器を用いてhBNのラマンスペクトルを測定した結果、従来観測されていなかった低周波モードのラマン線を明瞭に観測できた。このモードは異なる層に属する原子間の相互振動に対応するので圧力の影響を受けやすい。hBNは常温で13万気圧でwBNに転移することが知られている。超高压ステーションの協力を得てダイヤモンドアンビルを使って11万気圧までの圧力のラマン線に及ぼす影響を調べた結果が図2である。更に圧力を上げるための準備を行っているが、このデータが低压相

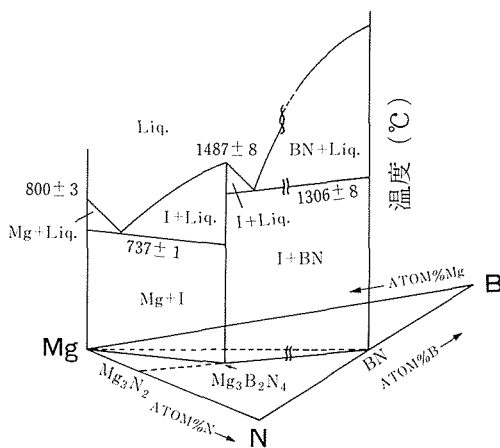


図1. 2.5万気圧下のMg-B-Nの相関係

から高压相への転移の機構を考える際に有力な手掛りを与えるであろうことは十分期待できる。

hBNの中には複雑なスペクトルを示す蛍光を発するものであることは前に本ニュースで報告したが、其の後これらの蛍光スペクトルの発光中心に対する同定がかなり進展した。したがって蛍光スペクトルの圧力による変化を観測することにより、相転移の機構や不純物の相転移に及ぼす影響等に関する貴重な情報を得ることができると期待して準備を進めている。

これらの光学的手段は炭素の場合黒鉛が光に不透明なため適用が困難である。BNではこの障害はなく、BNで得られた結果はダイヤモンド合成の場合にも有力な参考となるであろう。

その他合成されたcBNの表面を各種の手段で観察しているが、この結果は上記の諸例に比べて合成条件に対してより直接的な情報を提供し、合成条件の改善に役立っている。

以上cBNの合成に関連するような研究を紹介したが、広い基盤に立って種々の角度から眺めるという方針で日夜努力をしているので各位の御理解御援助をお願いする次第である。

〔脚 註〕

BNは天然には存在せず、最初に黒鉛に似た構造を有する六方晶のBNが合成され、次にダイヤモンドに似た構造の立方晶のBNが高压下で合成された。両者を区別するため前者をhBN、後者をcBNと記した。その後高压下でウルツ鉱型のBNができることが明らかになり、これをwBNと記す。ウルツ鉱が六方晶であるため紛らわしいと考えて、hBN、cBN、wBNをそれぞれgBN、zBN、wBNと記す人もいるが、ここでは従来の記法を用いることにする。

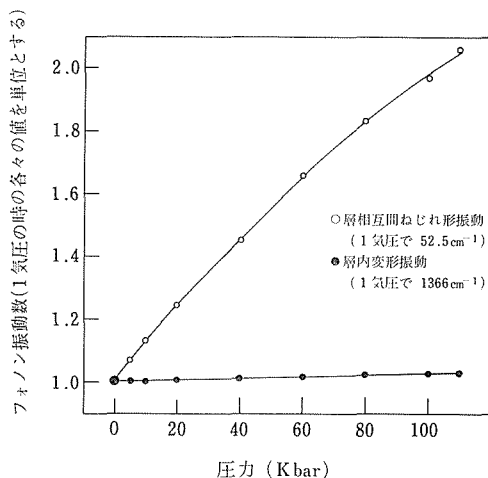


図2. hBN結晶のラマン活性モード（2種類）の振動数に対する圧力効果。（圧力はほぼ静水圧に近い。）

酸化スズの研究

第4研究グループ

酸化第2スズ (SnO_2) は良好な電導性を示すことが1951年に発見されて以来、その熱的安定性、化学的安定性を活かして透明電極として広く利用されるようになり、ガラス表面上に SnO_2 を被覆したものはNESAガラスという商品名でよく知られている。我国では SnO_2 薄膜は透明電極として活用される以前に、炭素系や捲線系と同様な抵抗素子材料として実用化が先立ったために、透明電極としての用途の開発が遅れたが、ここ数年、液晶表示装置の開発に伴って透明電極として、あるいは帯電防止用透明皮膜として電子工業界で広く利用されている。

また、メタン、エタン、プロパン、水素、アンモニア、一酸化炭素等のガスが SnO_2 表面に吸着されると、 SnO_2 の電気伝導度が著しく増加する現象を利用して、これらのガスの検出素子として実用化されている。 SnO_2 に Sb をドーピングすると、その比抵抗は低くなり、 In を添加すれば比抵抗は逆に高くなるが、これらの原子と置換しているのか、あるいは格子間に介在しているのが判っておらず、両者の場合も可能であることが考えられる。しかしながら、透明電極やガス検出素子の不安定性や経年変化を改善する研究はあまり行われていない。

一般に、水溶液を電気分解するとき陽極に用いる半導体の禁制帯巾に相応する光を照射すると、光を照射しない場合に必要とされる平衡電位よりも低い電位で電気分解がはじまる。この現象は光増減電気分解と呼ばれ、光エネルギーを化学エネルギーに変換する現象として、近年、着目されている。この半導体電極としては、使用する電解液に対して化学的に安定であること、特に太陽光エネルギー変換に着目した場合には、禁制帯巾は太陽光エネルギー分布内にあることが必要であり、 Ge 、 Si 、 GaAs 、 GaP 、 CdS 、 ZnSe 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 等を用いた例があるが、 TiO_2 及び SnO_2 を除く半導体は化学的に不安定である。最近、 CdSnO_4 を光増感電解電極として使用した例があるが、酸化物以外にスズ酸塩の使用も興味あるものである。

酸化第1スズ (SnO) は赤色 PbO 型層状構造の安定な青黒色酸化物と、類似構造の赤色酸化物とがあり、後者は室温下での加圧、加熱、強アルカリによる処理等により、前者の黒青色 SnO になるため準安定相であると思われる。この SnO と、既述の SnO_2 との間に、 Sn_5O_6 、 Sn_3O_4 、 Sn_2O_3 等の中間酸化物が存在する報告が若干ある。

1960年頃までに、 SnO_2 について明らかにされたことは① SnO_2 の電導性は化学量論比からのずれに起因する酸素欠陥あるいは格子間スズが浅いドナー準位を形成する結果であること、②基礎吸収端は紫外部にあること、

③ ずれの多い試料では多量の自由電子による強い赤外吸収を示すが、その吸収の裾は可視領域までは延びていないことなどであり、これらのことから SnO_2 の透明電導性も一応、定性的に説明できた。しかし対象とする試料が不純物の多い多結晶薄膜であったために不明な点が多かった。一方、 SnO_2 の天然鉱物であるスズ石 CASSIT ERITE の単結晶についての物性の研究が行われたが多量の含有不純物のために十分な情報は得られなかった。

その後、 SnCl_4 蒸気を H_2O 又は O_2 と H_2 との混合気体と反応させる方法や、 SnO を酸化させる気相法等によって、 SnO_2 の単結晶が育成されるようになった結果、次のことが明らかにされてきた。すなわち、 SnO_2 の電気的特性は、その製造法及び 470°K 以上の熱処理時の雰囲気によって異なるが、室温での自由電子濃度は $10^{17}\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 、ホール移動度は $200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、比抵抗は $10^{-2}\sim 10^0\Omega\text{cm}$ ぐらいであり、電導度とホール係数の温度依存性から 30eV と 150eV との二つのドナー準位がある。しかしながら高純度 SnO_2 結晶を真空中で熱処理すると導電性は増加し、酸素中で熱処理すると導電性は減少することから、 SnO_2 の導電性は化学量論比のずれに起因するものと考えられるが、これが酸素空孔によるものか、格子間スズによるものか判らない。更に SnO_2 の表面層の電気伝導度はバルクの電気伝導度よりも低く、真空中で熱処理した SnO_2 の表面層の電気伝導度は $10^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上であるのに対し、バルクの伝導度は $2(\Omega\text{cm})^{-1}$ 程度であり、これは化学量論比のずれでは説明困難であり、未だに解明されていない。

一方、 SnO_2 の電気伝導度の酸素分圧依存性に関しては薄膜や結晶についての報告は少なく、高純度 SnO_2 焼結体では $300\sim 630^\circ\text{C}$ の温度範囲内で $\text{Po}_2\approx 0.3\text{mmHg}$ 以下では metal-like conductivity を示すが、 $0.3\text{mmHg} > \text{Po}_2 > 150\text{atm}$ では等温電気伝導度は $\text{Po}_2^{-1/4}$ に比例するといわれる。これは Po_2 が増加するにつれ酸素空孔もしくは格子間スズの濃度が減少するためと考えられる。また、 SnO_2 は酸素圧 150 気圧でも定比組成に達せず、 n 型で存在し、電子伝導が支配的であるといえる。

以上に指摘した問題点の解明を主眼に、組成が SnO_2 近辺の単結晶を、気相法、熔融塩等によって、育成し、 $\text{Sn}-\text{O}$ 系特に SnO_2 領域の相平衡関係を明らかにし、これらの結晶についての構造解析から、化学量論比のずれの原因を追求するとともに、各種ドーパントが SnO_2 の電気伝導度に及ぼす影響を解明し、 SnO_2 の表面分析から表面と内部との電気伝導度の差について考察し、 SnO_2 表面への気体分子の吸着についての知見を得たい。

ニオブタantal酸カリウムの研究

第5研究グループ

KTN, ニオブタantal酸カリウムは、普通オプトエレクトロニクス材料として知られているが、ここでは半導体的電気伝導特性を持ったときの相転移に伴う伝導機構の変化、という現象を研究の出発点として、相転移をひろい立場から調べようとするものである。

チタン酸バリウムの半導体セラミックスに、温度に対して正の抵抗変化が誘電転移点にあらわれることは知られており、われわれもそのキャリアが酸素欠陥に由来するものであることを示した。ニオブタantal酸カリウム $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ は高温から低温にいたる広い範囲の誘電転移点を持ち、同様に正に変化する抵抗特性をもつ。しかしそれにもまして、半導体的電気伝導機構を調べる上でこの固溶体が有利な点は、誘電特性の変化と半導体的伝導の変化とを、固溶成分をパラメーターとして対応させることができるということにある。

ニオブタantal酸カリウムの一方のエンドメンバーであるタantal酸カリウム KTaO_3 は大きい易動度をもつ縮退半導体であり、常誘電体である。他方のエンドメンバー、ニオブ酸カリウム KNbO_3 は小さい易動度をもつ非縮退半導体であり、強誘電体である。KTNは固溶体として、この特性を代表的によくあらわしているが、他の半導体的ペロブスカイトもすべて、 KTaO_3 型か KNbO_3 型かに分かれる。このタイプの違いは何に由来するのであろうか。

この ABO_3 型酸化物の伝導に関する基礎的な問題を研究するために、よくキャラクタライズされた試料を作ることから始めなければならない。雰囲気コントロール、温度制御等により、大型良質の単結晶を作成すること、KTNの全領域について単結晶作成を試みること、更には KTaO_3 — NaTaO_3 等の固溶体単結晶を合成すること、そして作成された試料については酸素の欠陥などをよくキャラクタライズすること、などがそれである。

つぎにこのようにして作成した試料の、相転移による半導特性を調べることになるが、その際、常圧での測定とならんで高圧が一つの有力な手段になる。強誘電体を加圧すると、高圧下では強誘電特性が失われるが、それに伴って半導特性の非縮退、縮退を対応させることができる。ペロブスカイト型化合物の場合、高圧は上記の効果のほか、1次転移を2次転移にさせるなど多彩な働きをもつ。そこでKTNの圧力効果はむしろ高圧相転移の一環としてとらえることにした。

圧力相転移はエントロピーによる温度相転移より、現象としては単純である。しかし、相転移現象（特に1次転移）の研究それ自身、余り進んでいないように思われ

る。例えば相転移は、普通、温度・圧力の関数として2相の自由エネルギーが等しくなったときに起るとだけ説明される。そしてある種の計算は数値的にかなり見事な説明を与える。しかしそれならば、通常の圧力相転移に見られる履歴現象はどう説明されるのだろうか。二相の自由エネルギーが等しくなったことを、構成原子はどのようにとらえ、移動するためのどのような力として感ずるのであろうか。

相転移にはもちろん、いろいろな形態があつて、ある種の結晶構造間では、相転移に伴う原子の動きを推測することが可能であり、あるものでは直観的には可能でない。しかし直観的に高低圧二相間の原子位置を対応させ得るものについても、事実としてはそのように起っていない、と思われるものがある。この場合、単結晶を用い、二相間の方位関係を調べても直観的な変化とは対応しない。あるいは、対応する結果が起りやすい方向に、一軸圧を加えてみても、他の方向に与えるよりもかえって転移が起りにくいという事実がある。この問題は非常に大きいので、可能な限りの物理測定、加圧の工夫、試料の多様化などにより、総合的に進めてゆく予定である。

KTNは難焼結性であるので、高圧焼結とともに、ガラス添加、あるいはガラスからの析出によって焼結体を得ることが考えられる。これはガラスマトリックス中での結晶の問題としてとらえてゆきたい。すなわち、ガラス—結晶の複合材料の系で、析出結晶の特性づけをいかに系統的に行うか、という問題である。

複合材料の焼結体は、われわれの場合でも工業材料への可能性が一番近い位置にあるが、これまで材料材質研究として、あまり系統的になされなかった。ここでは特にその欠陥構造に着目して、構造決定・物性測定を行いたい。ガラスと結晶の反応によって、焼結しやすい欠陥ペロブスカイトの生成を既に確認しているが、この現象が普遍的に存在するか、他の系に順次研究を進めてゆくことが予定されている。

欠陥構造に着目する、という立場は欠陥のコントロールであり、逆に場所的な濃度変動のないもの、欠陥の少ないもの研究にもつながる。欠陥を敏感にあらわす物性として、ある種の磁性イオンをもつペロブスカイト構造があげられるが、欠陥構造で得られた知見をもとに、この磁氣的性質の確実なデータを得て、磁性材料への利用も期待されている。

炭化ジルコニウムの研究

第 12 研究グループ

炭化ジルコニウムとその関連の遷移金属炭化物は全ての物質の中で最も融点の高い物質群である（融点3,000～4,000℃）。融点の高い物質はその硬度も大きく、化学的に安定であり、したがって低い温度領域においても信頼性のある材料といえる。現実には、原子力発電、宇宙工学、冶金及び化学工業において使用温度の上昇により苛酷な条件に耐え得る材料が要求されているために、高温物質の研究は材料開発の重要な方向の一つと考えられている。

炭化ジルコニウムの硬さの原因を明らかにする目的で電子構造の理論的な研究が行われてきた。現在の結論は、化合物を作るとき、価電子は金属から炭素に移動し、その結果、イオン性の結合が若干見られるようになる。しかし、凝集力の主な部分は遷移金属のd軌道と炭素の2P軌道の重なりによる金属-炭素間の強い共有結合であり、金属-金属間の結合の寄与は小さいとされている。しかしながら、共有、イオン性及び金属結合を合わせて持ち、価電子の分布が複雑となるために、諸性質の原因の解明が不十分である。他の特質は無機化合物の中で最も広い不定比の組成領域が存在するにもかかわらず同じ結晶構造をとることである。更に、不定比組成の程度と密接に関連して、結晶中に酸素と窒素とを多量に溶解させる。このような事情は、性質に関する正確な知識を得ることを妨げている。融点が高いために合成温度は高くなり、純度の良い組成比のコントロールされた化合物を作ることを難しくしている。

研究の目標として、正確なデータを得るためにコントロールされた化学組成の化合物を作ることが先ず重要である。遷移金属に比較すると、遷移金属炭化物は表面において酸素との結合が弱く、酸化されにくい。水素雰囲気中で容易に酸素は除去され清浄な表面が得られる。このために、金属としての性質を持った、強固な酸化膜のない、かつ焼結性の少ない安定した微粒子を作ることができよう。更に、無機化合物の中で最も融点の高い化合物群の単結晶をガス圧下のフローティングゾーン法によって育成する条件を確立する。予備的実験によれば、高純度のコントロールされた組成比あるいは定比の単結晶を育成することは極めて困難であり、融体の不定比組成の蒸発によってゾーン精製を繰り返す過程で、化学組成が変化することも、十分に予想される。出発物質の混合比

及び超高真空中における単結晶の熱処理によって定比化合物に近付づける。得られた単結晶について特に炭素、酸素及び窒素の化学分析を行う。

物質設計の立場から、電子構造と炭素欠損の研究を基礎の問題として取り上げる。遷移金属炭化物は結晶構造が簡単であり、しかも硬い物質であるという興味から電子状態に関する理論的研究がなされた。しかし、実験的根拠は少ない。物質の性質を決める要因が電子状態であるので、超低温下でドハース・ファンアルフェン効果、電流磁気効果（磁気抵抗効果、ホール効果等）の測定をコントロールされた単結晶について行い、共有性金属としての特質を明らかにする。更に、電子構造に及ぼす炭素欠陥、不純物酸素及び窒素の影響を研究し、材料としての性質の改善の指針を得るように努める。

エレクトロニクス工業において、安定した、エネルギーのそろった高輝度電子ビームが必要とされている。この実現は陰極材料の問題であり、仕事関数が低いのと同時に高融点高硬物質であることが必須の条件になる。高温物質の仕事関数は硼化物<炭化物<金属と大きくなる。この化合物で炭化物が最も高い融点を示し、ZrCはイオン衝撃に対して強いという特質をもっており、陰極材料として検討に値する物質である。この理由から、単結晶の電子放射の実験を進め、電子ビーム特性の立場からも単結晶の評価を行う。熱電子放射の輝度は限界があり、更に高輝度ビームを得るために電界放射の検討も進める。電子ビームの安定性は直接的にはエミッター表面の第一層の化学組成と二次元構造の安定性に左右される。安定した電子ビームを得るための最適条件を確立するために、雰囲気、温度及び電界強度の変化による固体表面の動的評価をオージェ、電子分光等によって行う。基礎の問題として、固体から真空中への電子放出の程度を決める諸要因を明らかにするために単結晶の表面状態をさまざまな方法を用いて総合的に明らかにして行く。触媒との関連において、気体分子、原子及びイオンの吸着状態も研究する。

ZrCの研究グループは、微粒子の合成、単結晶育成、固体内部の電子構造と欠陥及び表面状態の研究を相互に関連を持たせつつ進め、実際問題からの尺度を硬度と電子放射におく。

アルミン酸バリウムの研究

第 13 研究グループ

酸化バリウムと酸化アルミニウムとの間に $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ なる化学式に対応する六方晶化合物が存在する。1,915°Cに融点を持つ $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ は無機材質としては比較的未周知の物質である。しかしながら、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ は磁鉛鉱（マグネトプランバイト： $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）型構造及びそれに類似した結晶構造を持つ、六方晶フェライトや β -アルミナなどを含む化合物群の代表例の一つであり、さまざまな可能性を秘めた興味ある材質である。

$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の最近における興味の中心は、一つは六方晶フェライトの利用に関するもので、もう一つは水銀ランプの紫外光を可視光にする蛍光体である。前者は六方晶フェライト単結晶薄膜作製のための単結晶基盤としての $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ であり、また六方晶フェライトと固溶体を形成して磁気的定数を変化させるための末端成分である。

このような背景を持つ $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ を結晶化学的に捉え、単結晶育成を行ってその特性を研究することが新グループの課題となる。

$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ はスピネル型構造を持つ層（S層と呼ぶ）と主としてBaとOよりなり附随的にAlを含む層（R層と呼ぶ）が交互に重なり合った結晶構造を持つ。S層にはスピネル形成陽イオンが自在に置換し、またR層にはアルカリ金属、アルカリ土類、希土類などの陽イオンが置換する。このような構造を持つ化合物は、結晶化学的にも材料工学的にも多くの興味をはらんでいる。したがって基本的な研究方向は、各種の元素を置換したときに $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の性質が変化する様子を調べ、これを系統的には握することにある。そのためには相平衡研究が出发点となる。

相平衡研究においては第一に出現する結晶相とその結晶構造が興味の対象となる。上述のR層はBaを置換するイオンの半径と荷数とにより構造を変え、その構造変化の種類は現在三種に大別されている。また置換イオンによりR層とS層との積層構造も数種あり、この他にT層と呼ばれる層があって、これらの組合せによりさまざまな結晶相が現れる。これらを統一的に理解するための実験と情報の整理が望まれる。第二にこれらの結晶相が持つ有用な性質の詳細を知るために単結晶が必要となるが、その前段階として固液平衡関係の知見を得ることが課題となる。

新グループはイットリウムガーネット単結晶育成研究の流れを受けているため、単結晶育成に大きな比重をかけることが可能である。特に固溶体単結晶の育成には浮遊帯溶融法を応用した独特の技術の集積を持つ。これを $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 及び各種元素で置換した $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶育

成に応用し、同時に育成技術の改良発展と結晶成長の機構の究明に努め、特性を研究するに耐える単結晶試料を製作することが新グループの重点とする仕事の一つである。イットリウムガーネットの研究では等方的な、しかもへき開性のない結晶を扱ってきた。新グループでは異方性が大きく、へき開性のある単結晶の育成に挑戦することになる。得られた単結晶は十分なキャラクタリゼーションを行ってその結晶性、組成、均一性、欠陥等を調べ、より良い結晶の育成のための情報を得て、これをフィードバックする。これを繰り返して高品質単結晶の育成を可能にするのであるが、そのためにエッチング、光学顕微鏡法、EPMA、X線回折、電子顕微鏡法などの手法を活用する。これらの手法はそれぞれ改良の余地を有し、その改良も研究の不可欠な要素である。

このようにして高品質化した単結晶は磁性材料、電子光学材料及びイオン伝導材料としての各視点から特性を研究することになる。磁性材料としては将来のミリ波帯マイクロ波用としての六方晶フェライトの製造方法の提供という目標がある。 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ を基盤にする場合とこれを混入して固溶体化させる場合とが考えられるが重点は後者に置く。固溶体化させる場合はへき開性の制御と積層欠陥の除去が問題となる。へき開性は応用に際して球又は棒状に加工する時障害となる。積層欠陥は磁気的な特性を損う。組成の高純度化と、結晶育成技術の改善及び結晶加工技術の開発改良によりこれらの問題に迫ることが具体的な目標となる。電子光学材料としてはこれまで多結晶質の蛍光体としての研究が主であったが、新グループでは、磁性体特性利用の延長にある磁気光学材料としての観点で特性を追求することが研究の流れとして先行するであろう。光学材料としての観点からは単結晶中の光散乱中心の制御が目標の一つとなる。長期的には各種励起元素を含む $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 系化合物単結晶の光学特性の研究、特にX線励起に関する研究に重点を移すことになる。イオン伝導材料としてはアルカリ金属元素がBaを置換した形のもの、例えば β -アルミナなどが研究されている。これはR層とS層との構造的な性質の差に起因しており、各種の元素置換を行った場合のイオンの易動度が興味の対象となる。現在は電池に用いる電解質として注目されているが、新グループではイオンポンプとしてこの材料を注目することになる。

上述の材料としての研究の根拠となる指針は単結晶材料の開発である。そしてそのための基礎及び周辺知識の集積が新グループの目標である。

— 外部発表 —

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
錯体の教育について思うこと X-Ray Diffraction Profiles and Exsolution History of Pigeonite Orientation Relationships of Augite Exsolution Lamellae in Pigeonite Hosts Effect of Oxygen on Sintering of AlN Study on the Microindentation Hardness of Chalcogenide	泉 富士夫 中沢 弘基 S. S. Hafner 中沢 弘基 S. S. Hafner 酒井 利和・岩田 稔 長谷川 泰・田賀井秀夫	化学教育 25 3 (1977) Proc. Lunar Sci. Conf. 7 th 1865 (1976) Am. Miner. 62 79 (1977) J. Mat. Sci. 12 1659 (1977) Xth International Congress on Glass, Prague 579 (1977) J. Am. Ceram. Soc. 60 3-4 148 (1977) Mineral. J. 8 7 399 (1977) J. Cryst. Growth 40 125 (1977)
Subsolidus Phase Equilibria in the System Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ Synthesis of Mackinawite by Vacuum Deposition Method Preparation of EuB ₆ Single Crystal	菊地 武 野崎 浩司・中沢 弘基 坂口 幸助 田中 高穂・坂内 英典 河合 七雄・石川 義和 笠谷 光男 佐伯 昌宣	Mat. Res. Bull. 12 8 773 (1977) Bull. Chem. Soc. Japan 50 10 2615 (1977) J. Appl. Phys. 16 10 1799 (1977)
Chemical Transport Rate of Titanium Disulfide The Synthesis of Greigite from a Polysulfide Solution at about 100°C Magnetostriction of SmFeO ₃ and YFe _{1-x} Co _{x/2} Ti _{x/2} O ₃ in the Spin Reorientation Region	和田 弘昭 阿部 正紀・金田久美子 五味 学・森 泰道 野村昭一郎	Mineral. J. 8 7 399 (1977) J. Cryst. Growth 40 125 (1977) Mat. Res. Bull. 12 8 773 (1977) Bull. Chem. Soc. Japan 50 10 2615 (1977) J. Appl. Phys. 16 10 1799 (1977)
四チタン酸カリウムの吸水性と熱的挙動 CoO-ZnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -SnO ₃ 系スピネル固溶体の生成と色 超伝導セラミック材料	泉 富士夫 大坂 俊明・渡辺 遵 大塚 淳・羽田 肇	窯業協会誌 85 10 475 (1977) 窯業協会誌 84 2 76 (1976)
A Study of 2-3 and 2-4 Magnesivanadate Spinel Solid Solutions ダイヤモンド及びBN砥粒の工業的製造法 最近の超伝導材料の研究 Flux Growth of Ilmenite and Pyrophanite under Controlled Oxygen Fugacity Structure Determination of a Mixed-Layer Bismuth Titanate Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁ , by Super-High-Resolution Electron Microscopy Structure and Initial Oxidation of the LaB ₆ (001) Surface	津田 惟雄 大島 弘蔵・白崎 信一 山村 博 福長 脩 石沢 芳夫 藤本 良規・大塚 芳郎	エレクトロニク・セラミクス 8 49 66 (1977) J. Am. Ceram. Soc. 60 5-6 277 (1977) セラミクス 12 11 930 (1977) セラミクス 12 11 921 (1977) J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 72 10 394 (1977) Acta Cryst. A 33 701 (1977)
Si ₃ N ₄ (60mol%) - Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ 四成分系の1400°Cにおける相平衡関係 Thermal Diffusivity and Seebeck Coefficient of Semiconducting KTaO ₃ An Evidence of Spin Flopping in V ₅ S ₈ by Magnetoresistance Experiments A High-Temperature Study of the Thermal Expansion and the Anisotropy of the Sodium Atom in Low Albite Thermionic Work Function of LaB ₆ Single Crystals and Their Surfaces Synthesis of a New, Mix-Layered Bismuth Titanate SrBi ₈ Ti ₇ O ₂₇ Surface States of LaB ₆ (001) as Revealed by Angular-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy The Fabrication of the Translucent ZnO by Sintering	堀内 繁雄・菊地 武 後藤 優 青野 正和・田中 高穂 坂内 英典・河合 七雄 猪股 吉三・長谷川安利 川嶋 正和・阿部 正紀 月岡 正至・野村昭一郎 野崎 浩司・石沢 芳夫 J. K. Winter・S. Ghose 岡村富士夫 大島 忠平・坂内 英典 田中 高穂・河合 七雄 菊地 武	窯業協会誌 85 10 475 (1977) 窯業協会誌 84 2 76 (1976) エレクトロニク・セラミクス 8 49 66 (1977) J. Am. Ceram. Soc. 60 5-6 277 (1977) セラミクス 12 11 930 (1977) セラミクス 12 11 921 (1977) J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 72 10 394 (1977) Acta Cryst. A 33 701 (1977) Appl. Phys. Lett. 31 5 323 (1977) 窯業協会誌 85 11 533 (1977) Japan. J. Appl. Phys. 16 11 2049 (1977) Phys. Lett. 63A 2 131 (1977) Am. Mineral. 62 921 (1977) J. Appl. Phys. 48 9 3925 (1977) J. Less-Comm. Met. 52 163 (1977) Phys. Rev. B 16 8 3489 (1977) J. Mater. Sci. 12 2347 (1977) 窯業協会誌 85 12 594 (1977) J. Cryst. Growth 41 2 192 (1977) J. Non-Cryst. Solid. 27 1 157 (1978) Gypsum and Lime No. 152 17 (1978) Acta Cryst. B 33 3437 (1977)
Effects of Al ₂ O ₃ /Na ₂ O Ratio on the Rate of Ion Exchange in PbO Containing Optical Glasses Single Crystal Growth of YIG by the Floating Zone Method Infrared Absorption of Glassy Se Containing Small Amounts of Ge, As and Te 焼結の基礎理論	青野 正和・田中 高穂 坂内 英典・大島 忠平 河合 七雄 守吉 佑介・磯部 光正 長谷川 泰・小松 和蔵 牧島 亮男・To-Tiep-Ich 境野 照雄 木村 茂行・進藤 勇	Appl. Phys. Lett. 31 5 323 (1977) 窯業協会誌 85 11 533 (1977) Japan. J. Appl. Phys. 16 11 2049 (1977) Phys. Lett. 63A 2 131 (1977) Am. Mineral. 62 921 (1977) J. Appl. Phys. 48 9 3925 (1977) J. Less-Comm. Met. 52 163 (1977) Phys. Rev. B 16 8 3489 (1977) J. Mater. Sci. 12 2347 (1977) 窯業協会誌 85 12 594 (1977) J. Cryst. Growth 41 2 192 (1977) J. Non-Cryst. Solid. 27 1 157 (1978) Gypsum and Lime No. 152 17 (1978) Acta Cryst. B 33 3437 (1977)
Die Kristallstruktur von LaCrS ₃ 高温における結晶の構造 Helical Magnetic Structure in CrB ₂	加藤 克夫・川田 功 高橋 立夫 岡村富士夫 船橋 達・浜口 由和 田中 高穂・坂内 英典 掛川 一幸・毛利 純一 高橋 敏一郎・山村 博 白崎 信一 福長 脩 松本精一郎・神田 久雄 佐藤洋一郎・瀬高 信雄	Acta Cryst. B 33 3437 (1977) 材料科学 14 6 35 (1977) Solid State Commun. 23 11 859 (1977) Solid State Commun. 24 11 769 (1977) 計測と制御 17 1 81 (1978) Carbon 15 299 (1977)
A Compositional Fluctuation and Properties of Pb (Zr, Ti)O ₃ 超高压の利用 Thermal Desorption Spectra of the Oxidized Surfaces of Diamond Powders	守吉 佑介	Gypsum and Lime No. 152 17 (1978) Acta Cryst. B 33 3437 (1977) 材料科学 14 6 35 (1977) Solid State Commun. 23 11 859 (1977) Solid State Commun. 24 11 769 (1977) 計測と制御 17 1 81 (1978) Carbon 15 299 (1977)

MgOの焼結におよぼす陽イオンの添加効果	池上 隆康・松田 伸一	窯業基礎討論会	2月7日
Mg-Femite中の拡散	堤正幸・進藤 勇博	窯業基礎討論会	2月7日
MgOの酸素拡散と転位	羽田信一・山村 信一	窯業基礎討論会	2月7日
NiO、Al添加NiOの易拡散粒界層厚さの直接測定	守吉佑介・白崎 信一	窯業基礎討論会	2月7日
MgOの構造敏感な酸素拡散の原因と粒成長	白崎信一・守吉 佑介	窯業基礎討論会	2月7日
希土類添加BaTiO ₃ の構造	白崎信一・松田 伸一	窯業基礎討論会	2月7日
リン酸三カルシウムの水溶液反応により生成したアパタイトの組成と粒子形態	池上隆康・羽田 正至	窯業基礎討論会	2月7日
水酸アパタイトの焼結と熱的性質	白崎信一・月岡 正博	窯業基礎討論会	2月7日
電子回折によるセラミックスの研究	高橋川 幸一	窯業基礎討論会	2月7日
希土類六ホウ化物単結晶育成、結合、表面及び電子放射への応用	門間 英毅・上野 精一	窯業基礎討論会	2月7日
水溶液からの多形の結晶化-CaCO ₃ とTiO ₂ の場合	堤正幸・剛 孝文	窯業基礎討論会	2月7日
	木島 剛・上野 精一	Dr. G. Wagners 記念公開学術講演会	2月9日
	山口 成人	京都大学化学研究所	2月9日
	河合 七雄	筑波大学無機合成談話会	2月23日
	泉 富士夫		

★ M E M O ★

熊谷大臣当研究所を視察

3月2日、熊谷大臣は筑波研究学園都市視察の一環として、当研究所に來所され、山口所長の案内でADL型高温高压単結晶合成装置、酸化物単結晶引上装置及び高压力実験装置などを観察された。



高压力実験室において総合研究官 福長 脩の説明を受けられる熊谷大臣

運営会議

2月27日、第69回運営会議が「昭和53年度予算について、昭和53年度業務計画について」の議題で開催された。

科学技術週間

科学技術週間（4月17日～23日）に伴い当研究所は、4月18日（火）、午前10時から午後4時まで所内を一般に公開いたします。

学位授与

氏名	論文名	授与年月日	授与大学名	学位名
君塚 昇	希土類酸化物-鉄-酸化鉄(III)系の相平衡に関する研究	昭和52年12月31日	東京工業大学	理学博士

研究会

ガラス状態研究会（第15回）、1月24日、「カルコゲンガラスの構造について」の議題で開催され、討論が行われた。

高压力研究会（第16回）、2月20日、「二三の結晶構造の高压相転位について」の議題で開催され、討論が行われた。

来訪

1月23日、ウイスコンシン大学 Dr. R. G. Boonが来訪して所内を見学した。

1月24日、日ソ科学技術協力委員会Mr.S.M.Tifomirof（科学技術国家委員会副議長）他4名が来訪して所内を見学した。

1月25日、耐火物製造技術集団研修者10名が来訪して所内を見学した。

3月6日、韓国科学財団学術事情視察団 崔 相案博士（韓国科学財団副理事長）他5名が来訪して所内を見学した。

住所表示変更について

研究所の住所表示が変更になりましたのでお知らせします。

新表示 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

旧表示 茨城県新治郡桜村大字倉掛

発行日
編集・発行

昭和53年4月1日 第50号
科学技術庁 無機材質研究所
 NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
 〒 300-31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
 電話 0298-51-3351