

# 無機材研ニュース

第94号

昭和60年10月

## 鉄を添加したニオブ酸リチウム結晶の光誘起複屈折変化

第10研究グループ 総合研究官 嶋津正司  
(同グループ 森 泰道, 宮沢靖人; 早大理  
工 上江洲由晃(客員研究官), 小林謙三)

### 1. 序

ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ ; 略号LN)の研究報告数は多い。当初, LN結晶は光変調素子として利用されたが, 使用中に光損傷を生じ問題であるとされた。この光損傷とは短波長レーザーによる光誘起複屈折変化(photo-induced birefringence change; PIBC)を意味する。その後, PIBCをホログラフィック光記録材料として利用することが考えられるようになったが実用化されていない。現在, LN結晶が工業的に利用されているのはテレビやビデオの中間周波数フィルタ(表面波フィルタ)に限られており, 光学性を利用するという意味での光エレクトロニクスには未だ活用されていない。

PIBCに関して, 現在, (i) 不純物無添加の良質単結晶(congruent組成:  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5=48.6/51.4$ モル比)がPIBCを生じないかどうか明らかにされていない, (ii) LN:Fe結晶のPIBC挙動に及ぼす酸化・還元の効果は余り明らかにされていない, (iii) LN:Fe結晶のPIBC機構は必ずしも一致した見解に達していない。

ここでは, (i)(ii)を明らかにする目的で行った筆者の実験結果の概要を紹介し, 実用への可能性を述べ, 更に(iii)について多少の考察を加える。本論に入る前に次の事柄は既に明らかにされていることを書き加えておく。すなわち, レーザービームをLN:Fe結晶のC軸方向に照射した場合はPIBCを生じない; そのビームをC軸に垂直な方向に照射した場合に最も明らかにPIBCを生じる; PIBCの生じた結晶板試料を約 $170^\circ\text{C}$ 以上に加熱するか, または強力紫外線を試料全面に照射する

と, 元の状態に戻りPIBCは消失する(光記録が消失される)。

### 2. 試料

Cz法によってLNおよびLN:Fe( $\text{Fe}=0.1\text{wt}\%$ )の単結晶を育成した。原料は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ であり, いずれも純度99.99wt%である。原料は $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5=48.6/51.4$ モル比を保つように調合された。単結晶の寸法は直径約20mm, 長さ50~70mm(成長軸/C軸)であり, 色はLNが無色透明, LN:Feは赤褐色であった。育成中の雰囲気は自然流を伴う大気であったが, LN:Feでは多少還元状態になっていた(光吸収スペクトルから $\text{Fe}^{2+}$ の存在が示された)。単結晶の肩から成長軸に沿って約20mmまでの部分はドメイン(誘電分域)配列構造が乱れていた(蝕像観察による判別)ので切り捨てた。ドメインがC軸に平行に配列している良質結晶部につきポーリングを行って単ドメイン化した。更に, C軸に平行(LN:Feでは(100)面平行)に切断・研磨した平行平板を酸化・還元処理した。この平行板試料の酸化・還元状態が試料内全体で均一であるようにするために厚さを $500\mu\text{m}$ 以下にする必要があった。試料板の面積は約 $15 \times 10\text{mm}^2$ である(表I)。

### 3. PIBC測定装置

PIBCは $10^{-2}$ 以下であるので高精度測定装置が必要である。そこで, 小林・上江洲によって既に考案された装置を今回の目的に合うように改造した。光源は2つあって, 1つはHe-Neレーザー( $632.8\text{nm}$ )でPIBC測定用光源であり, 他の1つは試料の複屈折変化 $\delta n$ を誘起

するためのArレーザー(488.0nm)である。測定原理はセナルモン(Sénarmont)法によっているが、測定精度を高めるように改造した(説明略)。

4. PIBC測定結果

測定結果を図1に示す。同図(a)はArレーザー(ビー

ム径約1.5mm)照射中の $\delta n$ を照射時間に対して示したものであり、同図(b)はArレーザー照射停止後の $\delta n$ を示したものである。いずれの試料も照射中に $\delta n$ の飽和平衡値( $\delta n_0$ )に達する。測定結果を要約すると次のようである。

表 I PIBC測定用試料

試料番号	備 考	平行板結晶の厚さd( $\mu m$ )
No. 1	LN(無添加), 無色透明	236 (//C軸)
No. 2	LN(無添加), 赤褐色 この試料はNo.1をH <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (=10/10容積比)混合ガス流中1,000°C・24時間還元処理したもの	236
No. 3	LN:Fe <sup>2+</sup> -rich, as-grown, 赤褐色	418 (//(100))
No. 4	LN:Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>3+</sup> , 帯黄色 No.3をH <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (=1/20)混合ガス流中1,000°C・24時間加熱処理	418
No. 5	LN:Fe <sup>3+</sup> -rich, 帯淡黄色 No.4を空气中1,000°C・56時間加熱処理	418
No. 6	LN:Fe <sup>3+</sup> , 無色透明 No.5を418から86 $\mu m$ に研磨し, 更に空气中1,000°C・56時間加熱処理	86
No. 7	LN:Fe <sup>2+</sup> , 黒色 No.6をH <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (=10/10)混合ガス流中で1,000°C・24時間加熱処理	86

酸化度の大小順: No.6 > No.5 > No.4 > No.3 > No.7

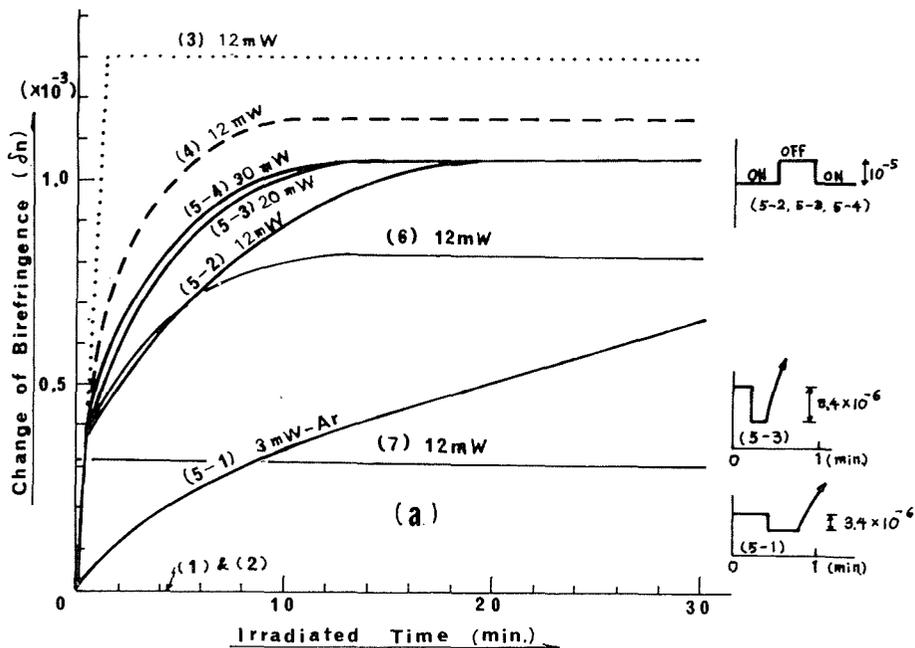


図1 Arレーザー(488.0nm)によるLN及びLN:Feの光誘起複屈折変化( $\delta n$ )

(a) 照射中

(2)

(1)無添加LNでは、試料の酸化・還元状態の如何を問わず $\delta n$ 値は非常に小さく( $<10^{-6}$ )無視して差支えない程度である。

LN:Feについて、酸化(または還元)の大小状態を便宜的に表現するために“Fe<sup>3+</sup>-rich”(表1)などの記号を用いた。酸化から還元へ向けて、試料を次のように並べることができる。(この順序は光吸収スペクトルのプロフィールから判別できる):LN:Fe<sup>3+</sup>(No.6), LN:Fe<sup>3+</sup>-rich (No.5), LN:Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>(No.4), LN:Fe<sup>2+</sup>-rich(No.3), LN:Fe<sup>2+</sup>(No.7)。以下にLN:FeのPIBCについて述べる。

(2)同一試料板(No.5)に関し、 $\delta n_0$ へ到達する速度はArレーザーパワー $P$ の大きいほど速いが、 $\delta n_0$ 値は互いに等しい。ここで、各測定値実験を行う前に試料を加熱処理(表1)しているので前回のPIBCが試料に残ることなく消去されている。

(3)等しい $P$ 値のArレーザーに関し、 $\delta n_0$ 値が最も大きいのは最酸化試料(No.6)や最還元試料(No.7)ではなく多少還元状態にある試料(No.3)である。

(4)照射停止後においても $\delta n_0$ 値が減少することなくそのまま維持された試料は酸化試料(No.5, 6)である。

(5)最還元試料(No.7)では、 $\delta n_0$ 値へ達する速度も照射停止によって $\delta n = 0$ へ戻る速度も非常に速く瞬間的である。

(6) $d < 500 \mu m$ の試料では、 $d$ の大小は $\delta n$ の挙動に

殆んど差異を生じない(図1には描かれていない)。

## 5. 考察

測定結果から次のことがいえる。(1)の事実は無添加LNが高純度良質結晶であれば光変調素子として利用できることを暗示している。(4)の事実は酸化LN:Fe結晶がホログラフィック光記録材料への利用の可能性を示している(試料は殆んど無色透明である)。

なお、(4)の結果からLN:FeのPIBC機構は酸化・還元の状態によって大なり小なり異なるのではないかとと思われる。従来の理論(F.S.Chenの電気光学効果説、A.M.Glassのbulk photovoltaic効果説など)によれば、光電流による局部的dipoleの変化が屈折率変化の原因となっており、その光電流はFeのintervalence change (Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>+e<sup>-</sup>; Fe<sup>2+</sup>からの励起電子がFe<sup>3+</sup>にトラップされる)によるとしている。これらの理論によれば、Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>とがLN中に共存することが必要とされる。

しかしながら、筆者らの実験結果では、(i)PIBCは最酸化(Fe<sup>3+</sup> alone)または最還元(Fe<sup>2+</sup> alone)の試料においてもおこっている。(ii)Glass理論ではレーザー照射停止後に $\delta n$ は指数関数的減少を要求しているが、酸化試料(No.5, 6)では照射停止後も長時間 $\delta n_0$ 値が変化せずに維持されている。(iii)最還元試料(No.7)では照射ON-OFFによる $\delta n$ の変化が瞬間的に $\delta n_0$ ま

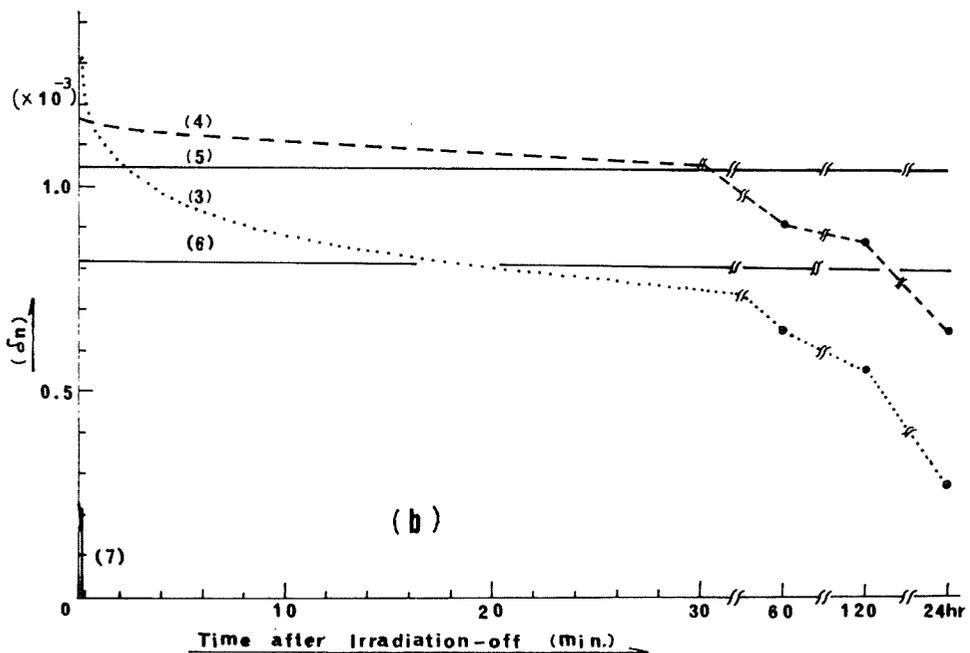


図1 Arレーザー(488.0nm)によるLN及びLN:Fe光誘起複屈折変化( $\delta n$ )

(b) 照射停止後

たは零になる。問題(i)(ii)(iii)は従来説では説明できない。そこで、PIBC機構は単にFeの原子価の変化(光電流を生じさせるための)によるばかりでなく酸素欠損濃度も関係するのではないかと臆測される。

$Li_x+Fe_yNb_1^{5+}O_2^{2-}$ の化学式を前提に考察すると単位格子当りの平均的Fe濃度は平均的酸素欠損濃度よりも遙かに小さい。これらのことについて今後の検討が必要である。

## NiOの光電子スペクトルと電子構造

第14研究グループ研究員 藤森 淳

NiOは典型的な酸化物磁性体として、現在に至るまで50年以上の間に非常に多く研究が積み重ねられてきたが、その電子構造については多く議論があり、一致した描像は得られていない。最も簡単には、バンド・ギャップの大きい(約4eV)絶縁体であることから、 $Ni^{2+}$ 及び $O^{2-}$ イオンからなるイオン結晶であると考えられる。電子配置 $3d^8$ なる不完全殻を持つ $Ni^{2+}$ イオンの局在磁気モーメントは、 $O^{2-}$ イオンを仲介した超交換相互作用により反磁性的に配列している。しかし、バンド・ギャップ形成の機構、バンド・ギャップのエネルギー付近における光吸収遷移の同定などの重要な問題が未解決のまま残されてきた。我々は光電子スペクトルの解析により、バンド・ギャップの形成機構も含めたNiOの新しい電子構造のモデルを得たので、以下に紹介する。後で述べるように、この電子構造は、鉄族遷移金属化合物一般に対しても、電気伝導性、金属・絶縁体転移を論ずる上で、従来の考え方よりも合理的な解釈を与えるものと思われる。

NiOの電子構造をバンド理論的に考えると、図1のように、酸素の2pバンドは完全に電子が詰まっているが、Niの3dバンド(電子を10個収容できる)は不完全にしか電子が詰まっていず(電子8個)、金属的電気伝導を示すはずである。1950年代にMottは、NiOでは、Niのd電子は相互の強い相関(クーロンカによる反発)により各Ni原子に局在し絶縁体になると説

明した。すなわち、Ni原子間の電子の移動(2原子を考えた時の $3d^8+3d^8 \rightarrow 3d^7+3d^9$ )によるクーロン・エネルギーの上昇Uが、移動に伴う運動エネルギーの得(バンド幅)を上回るために、絶縁体としてふるまうと考えた。これを模式的に示したのが図2で、Ni3dバンドは強い電子相関のためにdとd\*に分裂し、その間に絶縁ギャップを生じている。

光電子スペクトルは、電子の詰まったエネルギー準位(図2の斜線部分)を与えるが、NiOのスペクトルは複雑で、Ni3d準位、O2p準位の他に「サテライト」と呼ばれる余分なピークを示している(図3)。「サテライト」の解釈としては、d電子が光エネルギーを吸収して放出(光電子放出)されるのに伴い、O2p軌道からNi3d軌道へさらに他の電子が励起されたものと考えられてきた。我々は、d電子間の強い相関とNi-O間の電子移動を考慮したモデルでスペクトルの解析をおこない、「サテライト」が本当のNi3d準位で、Ni3d準位と考えられていたピークは、d電子の放出によって生じた正孔がO2p $\rightarrow$ Ni3d電子移動で埋められることによって生じたものであることを明らかにした。従って、エネルギー準位は図2よりもむしろ図4で与えられる。すなわち、バンド・ギャップは、Mottのいうようにdバンドの電子相関による分裂Uで決まるのではなく、分裂したdバンド(Ni3d\*)とO2pバンドのエネルギー差で決まると考えるべきである。

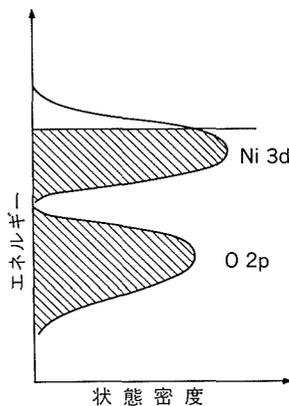


図1 バンド理論によるNiOの模式的エネルギー準位

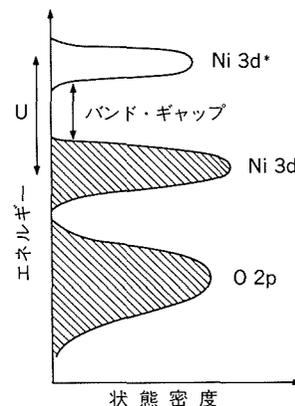


図2 電子相関によるdバンドの分裂

我々の用いたモデルでは、1個のNi原子とそれを取り囲む6個の酸素原子を考える(図5)。同一Ni原子上のd電子間の強い相関( $U = 7 \sim 10 \text{ eV}$ )により、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの8個の3d電子( $3d^8$ )は同原子上に局在し、自由イオンの原子内のクーロン交換相互作用で多重項分裂を示すが、一方、まわりの酸素の軌道との混成によりd準位の結晶場分裂を生じる。d電子1個が、光電子放出されると、まず $3d^7$ 状態が生じる。この $3d^7$ 状態は上記の大きな $U$ のため高エネルギー(約8 eV)の励起状態で、これに続く $\text{O}2p \rightarrow \text{Ni}3d$ の電荷移動によって、より安定な(励起エネルギー約1 eV)  $3d^8 2p^{-1}$ 状態( $2p^{-1}$ は $\text{O}2p$ 軌道の正孔を表わす)に緩和する。従来の鉄族化合物の光電子スペクトルの解析はこの緩和過程を考えず、緩和によって生じたピークをd電子の放出によって直接生じたピークと考えていたので、ほとんどの場合、図2のようなエネルギー準位を得ていた。しかし、ここで示したモデルを用い

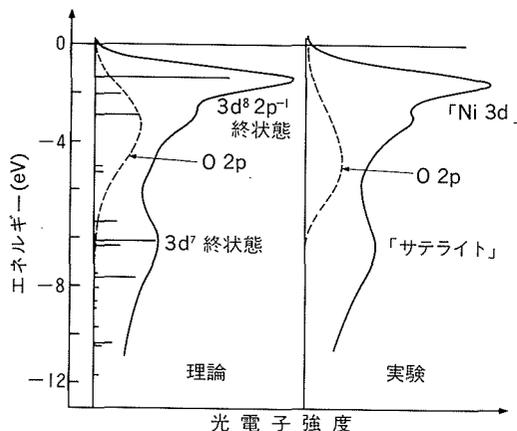


図3 NiOの光電子スペクトル(右)と局在モデルによる計算結果(左)

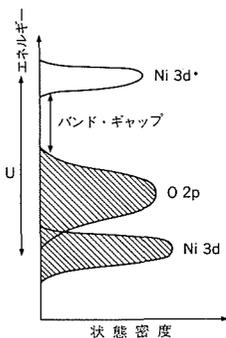


図4 光電子分光により得られたNiOのエネルギー準位の模式図

て、実験を再現するようにパラメータを決めることによって、「サテライト」が $3d^7$ 終状態で、「主バンド」は $3d^8 2p^{-1}$ 終状態であることがわかり、図4のエネルギー準位図の方が妥当であることが結論された。(但し、図4での $\text{O}2p$ 準位は、本来的な意味での $\text{O}2p$ 準位の他に、 $3d^7 \rightarrow 3d^8 2p^{-1}$ なる緩和過程により生じる $\text{O}2p$ の正孔も含んでおり、多電子的なエネルギー準位であることに注意。)

我々のモデルでは、基底状態、光電子放出によって生じた励起状態ともに少数の原子に局在していると仮定している。これは、1個の原子に局在しているとする配位子場理論より一歩進んだものとなっているが、一方、電子が結晶全体に広がっているとするバンド理論とは対極的な立場にある。近年のバンド計算の手法の進歩により、NiOの反強磁性磁気構造を仮定することによって有限のバンド・ギャップが得られているが、それでもわずか0.3eVにすぎない。バンド理論では、実験的に観測される物理量に寄与する緩和過程、多電子遷移を取り入れることがむずかしく、NiOのような電子相関の強い物質では特にこれらが重要である。

最近、米国のゼロックス研究所のグループが軌道放射光を用いた共鳴光電子分光及び逆光電子分光(電子の詰まっていない準位を与える)の実験を発表し、我々の与えたエネルギー準位が正しいことを示した。さらに、同グループとチューリッヒ工大のグループはNiSの光電子分光・逆光電子分光の実験をおこない、NiOに類似のエネルギー準位図で実験結果を解釈している。ここで特筆すべきことは、NiSは反強磁性磁気転移点より高温で金属的な性質を示すにもかかわらずスペクトルが絶縁体のNiOに類似していることである。従来は、図2のエネルギー準位に基づいて、 $U$ がNiSではNiOに比べ何らかの理由により著しく減少し、バンド・ギャップが消失していると説明されてきたが、 $U$

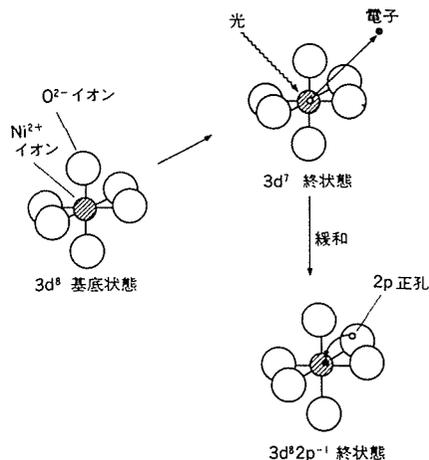


図5 光電子放出の局在モデル

の減少の機構は明らかでなかった。一方、図4の立場では、Uをほぼ一定に保ったままでも、 $S3p-Ni3d^*$ のギャップが減少すればNiSは金属的になり得る。実際、SはOに比べて電気陰性度が低いので、SのpバンドはOのpバンドに比べて上昇することが期待される。したがって、遷移金属化合物の金属-絶縁体転移で重要なパラメータはUのみでなく、金属元素d\*バンドと非金属元素のpバンドの相対エネルギー位置も考えなくてはならない。

このような考え方に立つと、鉄族遷移金属の酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の金属的・絶縁体的ふるまいを自然に説明できるようである。例えば、FeS, CoS, NiS, CuSが金属でMnSが絶縁体であるのは、周期律表の右方の元素ほど3d\*バンドのエネルギー位置が低下しているからであろう。Mott的に考えると、右の方では3d軌道の収縮により、Uは増加し、dバンドの幅が減少するのでより絶縁体になる傾向が強いことになってしまい、非金属元素の電気陰性度への依存性

(硫化物と酸化物、ハロゲン化物の差)の理由も明快でない。(周期律表の左方のTi, V等では金属元素の4sバンドも考えなければならず、ここで述べたモデルは適用できなくなる。)

パイライト型硫化物の伝導性・磁性( $FeS_2$ ,  $ZnS_2$ は非磁性絶縁体、 $CoS_2$ は強磁性金属、 $CuS_2$ は常磁性金属)は、バンド理論でうまく説明できるとされている。しかし、 $NiS_2$ が反強磁性絶縁体であることはバンド理論で予言できないこと、光電子スペクトルがバンド計算とあまり一致がよくないことを考えると、局在モデルの立場に立って見なおす必要があるかも知れない。Niの複合酸化物 $LaNiO_3$ も金属的伝導性を示すが、Niの異った酸化状態( $Ni^{3+}$ )やペロブスカイト型構造の格子ポテンシャルにより、図4で $Ni3d^*-O2p$ のギャップが閉じて金属的になっている可能性がある。Ni化合物に比べ、Mn, Fe, Co化合物で、エネルギー準位がどう変化しているのかも、これから明らかにしていかなければならない問題である。

## 特 許

### 結 晶 育 成 装 置 (1) (2)

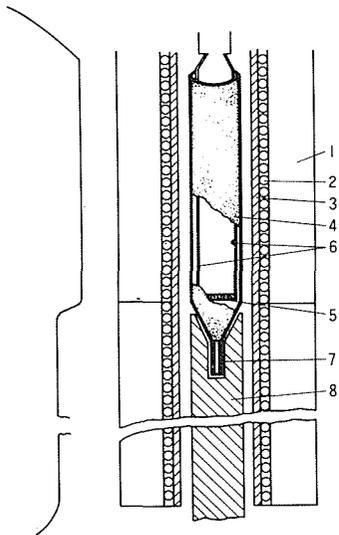
発明者 進藤 勇

公 告 (1)昭和58年第015471号 (2)昭和58年第015472号

登 録 (1)特許第1187048号 (2)特許第1187049号

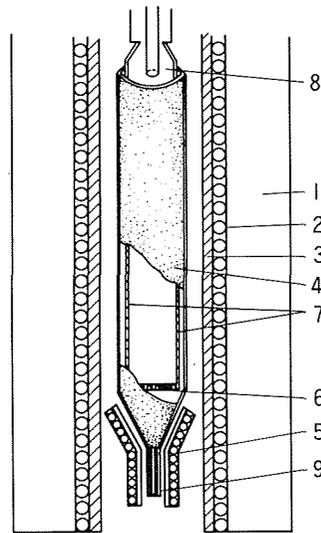
概 要

本発明は、電気炉中に筒状のルツボを設け、該ルツボ中に種子結晶および結晶原料を充填し電気炉中



1：電気炉、2：ヒーター、3：炉心管、4：ルツボ、5：多数の細孔を有する隔板、6：隔板支持棒、7：種子結晶、8：ルツボ支持台。

図1 本発明(1)の結晶育成装置の縦断面図



1：電気炉、2：炉のヒーター、3：炉心管、4：ルツボ、5：補助ヒーター、6：網目状ヒーター、7：網目状ヒーターのリード線、8：結晶原料導入管、9：ルツボ支持台。

図2 本発明(2)の結晶育成装置の縦断面図

を移動させて、結晶原料を溶融、次いで固化させて単結晶を育成する装置の改良に関するものである。

従来ブリツジマン法による単結晶の育成法は、多くの利点により多くの大型単結晶育成に利用されているが、均質組成の固溶体単結晶育成が困難という基本的欠点を有していた。

本発明(1)は、ルツボ中の溶融液中に多数の細孔を有した隔板を置き、隔板を隔てた溶融液の対流を防止して結晶育成することにより、均質組成の固溶体単結晶の育成を可能にしたものである。

更に隔板の下側に突起を設け、溶融液の攪拌を充分に行えば、育成速度を大きくしても溶媒のとり込みが生ぜず、良質な単結晶を迅速に育成でき、生産コスト

を低減できる利点がある。

本発明(2)は、従来のルツボの外部から加熱を行う方法による単結晶育成では、融帯の幅が大きいかつこの幅を一定に保つことが困難であり、従って育成された単結晶の組成が目的より大きく変化するほか、ずれた組成の部分が全体に占める割合が大きくなるなどの欠点を有していた。ルツボの結晶原料中に移動可能な網目状ヒーターを設けると共に、ルツボの最下部に予熱補助ヒーターを設けることにより、ヒーター近傍のみを溶融、析出を行うため、結晶組成の均質のものが容易に得られ、温度勾配が小さいため熱歪が少なく、良質の大きな結晶が効率よく育成し得られる優れた効果を有する結晶育成装置を提供するものである。

## 炭化珪素焼結体の製造法

発明者 猪股吉三, 田中英彦  
公 告 昭和58年第023344号  
登 録 特許第1196025号

### 概 要

本発明は、高密度の炭化珪素焼結体の製造法に関するものである。

従来、炭化珪素焼結体の製造法としては、(1)炭素-炭化珪素の混合物成形体を珪化する。(2)10ミクロン以下の炭化珪素粉末に、0.5~5.0重量%アルミニウム等を加え、不活性雰囲気下で1,950℃以上で加圧焼結する方法。(3) $\beta$ 型炭化珪素粉末に、0.3~3.0重量%の硼素等及び同等添加物を加えて、1,950℃~2,300℃で不活性雰囲気中で焼結する方法等があった。

しかしながら、(1)によると大型製品の製造には適するものの、焼結体の高温強度が珪素の融点である1,400℃付近で曲げ強度が20kg/mm<sup>2</sup>程度に急激に低下する欠点があり、(2)及び(3)の方法は、冷間曲げ強度、高温で

も強度低下のない優れた点を有するが、(2)の方法では複雑形状、大型製品を得ることが困難であり、(3)の方法では焼結時15%程度の線収縮があるなど、それぞれ欠点を有している。

本発明の方法によると、硼素系焼結促進剤、例えば、BN、B<sub>4</sub>C及びアルミニウム系焼結促進剤+例えば、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ炭素-炭化珪素系混合粉末に、結合剤を加えて成形するため、大形または複雑形状のものも容易に成形し得られる。また珪化過程でおこる成形体の寸法変化が非常に小さいので、大形製品の場合においても成形体に亀裂等の損傷を生ずることが少ない。また珪化は珪化蒸気で、例えば1,400~1,800℃の温度で行なうので、炭化珪素粒子の粒成長速度が小さく、珪化成形体は1,900℃以上の高温で焼成することによって更に高密度化し得られ、この際の収縮を炭化珪素圧粉体の焼結の際の収縮に比べて小さくできる優れた効率を有する製造法を提供するものである。

## ダイヤモンド焼結体の製造法

発明者 福長脩, 大沢俊一, 赤石實  
公 告 昭和58年第023343号  
登 録 特許第1196031号

### 概 要

本発明は、合成または天然ダイヤモンドの微粒子を主原料とする高強度、強靱性のダイヤモンド焼結体の製造に関するものである。

ダイヤモンドは典型的な共有性結合物質でかつ高融点の物質であるから焼結が極めて困難である。例えばダイヤモンドの安定な高温高圧領域(70kb, 1,600℃)に数分間保持すると、一応焼結体の様相を呈するが、圧縮強度や硬さがダイヤモンド単結晶に比べて著しく低い。これは予想以上の多量な黒鉛(20容量%)が析出しており、この黒鉛がダイヤモンドの結合剤となつて、性質の劣化をまねていることから分る。黒鉛がこ

の様に析出するのはダイヤモンドの一部が黒鉛化され、ダイヤモンド粒子の表面が空隙にさらされ性質が劣化したものと考えられる。

本発明は、合成または天然ダイヤモンド微粒子、好ましくは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のものを主原料とし、これに2~20重量%のコバルト、ニッケルまたは鉄の金属もしくはそれらの合金の1種以上と、0.2~3重量%の金属ボロン粉末を加え、これらの混合物を黒

鉛-ダイヤモンド圧力温度状態図のダイヤモンド安定領域で、少なくとも $1,250^{\circ}\text{C}$ 以上で焼結する方法である。

この場合、主原料中に30体積%以下の黒鉛または非ダイヤモンド炭素を混合することが好適である。

本発明により、理論密度の95%以上の密度を有する焼結体が得られる優れた効果を有する製造法を提供することが可能となった。

## 外 部 発 表

### ※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1452	B1~B2 Transition of RB and K Halides	岡井 敏	Mat. Res. Soc. Symp. 22, 153, 1984
1453	大容量超高压発生装置の試作	福長 脩	セラミックス 19, 8, 637, 1984
1454	Summary Abstract: A Specialization of Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy and its Application to Surface Studies of TiC	青野 正和	J. Vac. Sci. Technol A2, 2, 635, 1984
1455	Stereochemical Influence of the Bi <sup>3+</sup> Lone Pair of Electrons on Polymorphism in Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	渡辺 昭輝	Mat. Res. Bull. 19, 877, 1984
1456	Surface Composition Change of TiC under 0.15~3 KeV Hydrogen Ion Bombardment	田中 治彦・斉木幸一朗 大谷 茂樹・小間 篤 田中 昭二	J. Nuclear Mar. 116, 2-3, 317, 1983
1457	$\beta$ -SiC 粉末の常圧焼結 -ホウ素と炭素の最適添加量-	田中 英彦・猪股 吉三 佃 一志・萩村 厚	窯業協会誌 92, 8, 461, 1984
1458	Two-Dimensional Spin Correlation in YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	船橋 達・秋光 純 白鳥 紀一・君塚 昇 田中みどり・藤下 豪司	J. Phys. Soc. Japan 53, 8, 2688, 1984
1459	Impurity Effect on Morphology of Synthetic Diamond	神田 久生・瀬高 信雄 大沢 俊一・福長 脩	Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 22, 209, 1984
1460	Valence-band Photoemission and Optical Absorption in Nickel Compounds	藤森 淳・南 不二雄	Phys. Rev. B 30, 2, 957, 1984
1461	中性子回折による物質構造の研究 -特にパルス中性子源の利用-	堀内 弘之・川田 功	セラミックス 19, 8, 658, 1984
1462	Multi-Anvil type X-ray Apparatus for Synchrotron Radiation	下村 理・山岡 信夫 八木 健彦・若槻 雅男 辻 和彦・福長 脩 河村 春樹・青木 勝敏 秋本 俊一	Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 22, 17, 1984
1463	Mischerdalkaliefekt in Glassystem RO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	長谷川 泰	Glastechnische Berichte 57, 7, 177, 1984
1464	Relation between Electronegativity and Ratio of the Heat of Formation to the Potential Energy	大橋 晴夫	J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 79, 8, 329, 1984
1465	The Crystal Structure of Lanthanum Hexaaluminate	井伊 伸夫・井上善三郎 竹川 俊二・木村 茂行	J. Sol. Sta. Chem. 54, 1, 70, 1984
1466	The Crystal Structure of Neodymium Hexaaluminate	井伊 伸夫・井上善三郎 木村 茂行	J. Sol. Sta. Chem. 54, 1, 123, 1984
1467	光通信の仕組みを知る	牧島 亮男	サラリーマンライフ 2号, 49, 1984

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1468	インターカレーションによる材料の可能性	遠藤 忠	エレクトロニク・セラミック 秋号, 35, 1984
1469	Preparation of High Purity Single Crystals of YB <sub>4</sub> and their Application to De Haas-Van Alphen Effect Measurements	田中 高穂・大谷 茂樹 石沢 芳夫	J. Less-Common Met. 102, 281, 1984
1470	エチルシリケートの加水分解過程におけるケイ酸ゾルの粘度の変化	毛利 尚彦・下平高次郎	日本レオロジー学会誌 12, 3, 156, 1984
1471	Growth of Rare Earth Garnet Crystals by the Floating Zone Method	木村 茂行・北村 健二 進藤 勇	J. Cryst. Growth 65, 1-3, 543, 1983
1472	Infrared Reflectivity and Raman Scattering of Lithium Oxide Single Crystals	大坂 俊明・進藤 勇	Sol. Sta. Commun. 51, 6, 421, 1984
1473	Structure of U-W Oxides Investigated by Means of 1 MV High Resolution Electron Microscopy	N.D.Zakharov M.A.Gribeluk B.K.Vainshtein O.N.Rozanova 内田 健二・堀内 繁雄	Acta Cryst B39, 575, 1983
1474	マイクロ波放電プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成	加茂 睦和・佐藤洋一郎 瀬高 信雄	日本化学会誌 10, 1642, 1984
1475	Observation of the De Haas-Van Alphen Effect in WC	石沢 芳夫・田中 高穂	Sol. Sta. Commun. 51, 9, 743, 1984
1476	Microscopic Voids in FZ-Grown NdGG Garnet: Occurrence and Morphology	北村 健二・堤 正幸 木村 茂行・小松 啓	J. Cryst. Growth 67, 656, 1984
1477	Oxygen Diffusion in Single Crystal Yttrium Alumina Garnet	羽田 肇・宮沢 靖人 白嵯 信一	J. Cryst. Growth 68, 2, 581, 1984
1478	バナジウム複硫化物の陽イオン分布	野崎 浩司	日本結晶学会誌 26, 220, 1984
1479	X-Ray Scattering Study of a One-Dimensional Ionic Conductor, Hollandite	寺内 暉・二村 高房 石井 忠男・藤木 良規	J. Phys. Soc. Japan 53, 7, 2311, 1984
1480	ファインセラミックス機能材料の現状と問題点	白嵯 信一	電気評論 9月号, 783, 1984
1481	イオン結晶の B 1 ↔ B 2 構造相転移の問題点	岡井 敏	日本結晶学会誌 26, 157, 1984
1482	Raman Study of Non-Stoichiometric Titanium Sulfides	石井 紀彦・佐伯 昌宣 川田 功	Phys. Stat. Sol. (b) 124, K109, 1984
1483	Heat-Treatment of Crystalline Hydrated Titania Fibers and Adsorption Behavior of Uranium from Sea Water	藤木 良規・小松 優 佐々木高義・加藤 俊作 宮崎 秀甫	Yogyo-Kyokai-Shi 92, 11, 660, 1984
1484	Heat-Treatment of Crystalline Hydrated Titania Fibers and Ion-Exchange Properties for Alkaline Earth Metal Ions in Aqueous Solutions	小松 優・藤木 良規 佐々木高義	Yogyo-Kyokai-Shi 92, 11, 665, 1984
1485	The Modulated Structure of Intermediate Plagioclase Feldspay Ca <sub>x</sub> Na <sub>1-x</sub> Al <sub>1+x</sub> Si <sub>3-x</sub> O <sub>8</sub>	山本 昭二・中沢 弘基 北村 雅夫・森本 信男	Acta Cryst. B40, 228, 1984
1486	インコメンシユレート相の対称性	山本 昭二	固体物理 19, 12, 781, 1984
1487	透過電子顕微鏡のモフォロジー	守吉 佑介・池上 隆康 板東 義雄	セラミックス 19, 11, 954, 1984
1488	Dynamic Interchange among Three States of Phosphorus (4+) in α-Quartz 2	内田 吉茂・磯谷 順一 J.A.Weil	J. Phys. Chem. 88, 5255, 1984
1489	ガラス及びセラミックスへのゾルーゲル法の応用	牧島 亮男	FC Report 2, 11, 24, 1984
1490	Oxygen Self-Diffusion in Single and Polycrystalline Magnesio-Ferrites	羽田 肇・進藤 勇 山村 博・白嵯 信一	J. Mat. Sci. 19, 2948, 1984
1491	拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論	猪股 吉三	表面科学 5, 3, 308, 1984

## ★ M E M O ★

### 運 営 会 議

9月30日、第102回運営会議が1) 昭和61年度予算概算要求について、2) 再編成研究グループの研究課題について、3) その他の議題で開催された。

### 研 究 会

8月27日 第1回無機/有機複合体研究会が「モンモリロナイトの特性」の議題で開催された。

9月2日 第1回ダイヤモンド研究会が「衝撃圧縮による材料合成」の議題で開催された。

9月27日 第6回高融点化合物研究会が「①走査型トンネル顕微鏡 (STM) の現況 ②第32回フィールドエミッションシンポジウム報告」の議題で開催された。

### 外 国 出 張

超高压カステーション主任研究官下村理は、「超高压発生下の観察技術に関する共同研究」のため、アメリカ合衆国へ昭和60年7月24日から昭和60年8月30日まで出張した。

第7研究グループ主任研究官小野田義人は、「第5回固体イオニクス国際会議出席及び研究討論」のため、アメリカ合衆国へ昭和60年8月16日から昭和60年8月28日まで出張した。

第9研究グループ主任研究官牧島亮男は、「日本-アセアン科学技術協力」のため、マレーシア国へ昭和60年8月18日から昭和60年8月22日まで出張した。

所長 後藤優は、「日・加、日・米科学技術協力に関する調査」のため、カナダ、アメリカ合衆国へ昭和60年8月21日から昭和60年8月30日まで出張した。

超高压カステーション総合研究官福長脩は、「ダイヤモンド合成に関する学術討論」のため、中華人民共和国へ昭和60年8月25日から昭和60年9月7日まで出張した。

第3研究グループ主任研究官板東義雄は、「電子顕微鏡による材料の評価に関する日英共同研究の可能性の調査」のため、連合王国へ昭和60年9月1日から昭和60年9月12日まで出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂陸和は、「第8回ガス放電とその応用に関する国際会議」出席のため、連合王国へ昭和60年9月15日から昭和60年9月25日まで出張した。

### 外国人の来所

下記の外国人の訪問があった。

- 8月7日 Dr. T. Janssen オランダナイメーヘン大学
- 8月16日 朱 雄吉他1名 韓国科学技術院
- 8月19日 R. M. Notis 米国リーハイ大学
- 8月19日 趙 梅瑜他2名 中国科学院上海珪酸塩研究所
- 8月23日 L. F. Mattheiss 米国ベル研究所
- 9月5日 張 光世他21名 台湾現總統府
- 9月11日 呉 皆生他1名 中国西北輕工業学院
- 9月11日 R. Storm 米国カーボラダム社
- 9月12日 Dr. Morton オーストラリア CSRIO
- 9月13日 Mr.E.S.Wright (米国)他30名 KRC 国際会議メンバー
- 9月24日 G.Petzow 西ドイツマックスプランク粉末冶金研究所
- 9月27日 Dr.Rudolf Kerscher 他6名 西ドイツフンボルト財団

### 学 位 授 与

氏 名	論 文 名	授 与 年 月 日	授 与 大 学	学 位 名
田中 順三	酸素欠損を有するペロブスカイト型半導体の電子伝導に関する研究	昭和59年7月31日	東京工業大学	工学博士
佐々木高義	Properties of Layered Hydrated Titanium Dioxide and Its Applications (層状構造含水酸化チタンの特性とその応用)	昭和60年7月22日	東京大学	理学博士

発行日 昭和60年10月1日 第94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 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
 電 話 0298-51-3351