

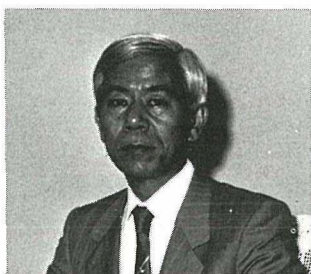
無機材研ニュース

第83号

昭和58年10月

所長就任に当たって

所長 後藤 優



このたび田中広吉前所長の後任として第5代目の所長を拝命致しました。微力ではありますが、一意専心この重責を果たして参りたいと念願しておりますので、前所長同様によく御指導と御支援を賜わりますようお願い申し上げます。

無機材質研究所は昭和41年に設立されましたが、これは当時の無機材料が、陶磁器、耐火レンガ、ガラスなど、いわゆる古典的セラミックスを主として対象とするものであったのに対し、無機材質のもつ豊かな機能性を活かした新材料の将来性を予見し、その発展のためには無機材質そのものを研究対象として、超高純度物質及びこれに類する新材質の創製を主目的とした基礎的研究を組織的かつ強力に推進すべきであるとの、当時の産学官各界における極めて高い先見性を持たれた諸先生の御指摘が活かされたことと聞いております。

ニューセラミックス時代とも言える今日の無機材料の発展と、それに伴って急増する無機材料への社会的要請と期待に対応しつつある当研究所の充実ぶりを見る時、設立に当たられた諸先生の先見に深く敬服し、その御尽力に改めて感謝申し上げる次第であります。これらの諸先生には、自来今日に至るまで、当所の運営会議などを通じ、つねづね温かい御配慮による御力添えを仰いでおり、誠に力強く、有難いことであります。

当研究所は独特のグループ及びステーション体制をもって研究を推進しておりますが、その研究の基本姿勢は、深く基礎科学に根を下した創造的研究を

行うことであります。創造的な研究の芽は、決して安易な思いつきから生れるものではなく、徹底した基礎的追求、厳密な実験データの蓄積、関連領域相互の理解と連携、さらに国家的、社会的ニーズに対する深い認識と使命感と言った諸因子の総合的效果の上にはじめて発芽を期待出来る性質のものであります。

幸い歴代所長の適切な運営と所員のたゆまぬ努力により、グループ及びステーション研究は今や創造的研究を生むにふさわしい活力と多様性に満ちた豊かな土壌を形成しつつあり、そこから生み出される年間数百に及ぶ学術発表は国の内外において高い評価を得、またこのような基礎的涵養の応用面の成果としての新材質やその製法、独創的技術などの特許の数も年ごとに急増している現状であります。

当研究所のこのような研究体制及び研究姿勢に対しては、政府当局も深い理解を示されており、客員研究官及び研究会の制度化、一般研究設備及び極限技術のための大型設備の整備のための予算化などについて、グループ及びステーション研究の活力を維持発展させる上で格段の配慮をわずらわせておりますことは、私ども一同の深く感謝しているところであります。

科学技術の進歩に伴い、人類はいま大量情報化をはじめとする高度機能化社会の時代、さらに宇宙時代へと足を踏み入れましたが、同時にまたこのような進歩を阻む要因としての石油エネルギー枯渇の問題などもクローズアップして参っております。無機材料はこれら両極の問題のいずれにも深くかかわっており、その重要性が今後さらに増大し続けることは明かであります。私ども一同は無機材料研究の中核的国立機関としての自覚をもって、さらに努力と工夫を重ねて、皆様の御期待に応えたいと願っております。何卒温かい御支援の程、重ねてお願い申し上げます。

高性能定比炭化チタン冷陰極

第12研究グループ総合研究官 石沢 芳夫

最近の電子線描画装置や走査電子顕微鏡等の理化学機器には、当研究所が開発した高輝度電子線源であるホウ化ランタン (LaB_6) 単結晶熱陰極が急速に使用されはじめています。 LaB_6 単結晶熱陰極は熱陰極材料の中では輝度が $\sim 10^6$ ($\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{立体角}$)と最も大きく、従来のW熱陰極に比較して1~2桁大きい優れた性質をもつ。更に、電子線ホログラフィーやナノメータ・リソグラフィーと呼ばれる超微細加工等の先端技術の分野では、より一層高性能な電子線源に対する要請が高まっている。

このような要請に応えるものに電界放射型陰極(冷陰極)がある。これは陰極を加熱することなく、 $\sim 10^7$ V/cmの強電界を印加して生ずるトンネル効果を利用して、電子を真空中にとりだすもので、熱陰極に比較して、輝度が2桁以上大きく、放射電子のエネルギー巾が小さく、光源の大きさが3桁小さい、などの特徴をもつ。これまでに実用化されている電界放射材料はWであるが、W冷陰極については電流の安定性(数%のノイズと大きなドリフト)に問題がある。

炭化チタン ($\text{TiC}_{0.96}$, 以下TiCと略記) 単結晶冷陰極は、以下に示すようにW冷陰極より格段に優れた性質、すなわち、ノイズレス・ドリフトレスという極限的な性質を示すことが明らかになった。TiCは融点が約3000°CのNaCl型構造を有する化合物であるが、陰極に用いる大型単結晶は当研究グループが開発したゾーンレベリング・フローティングゾーン法により育成できる。この単結晶から放電加工機により0.2mm角、長さ4mmの直方体に切りだし、電解研磨により先端径0.1 μ mのチップに加工する。図1は

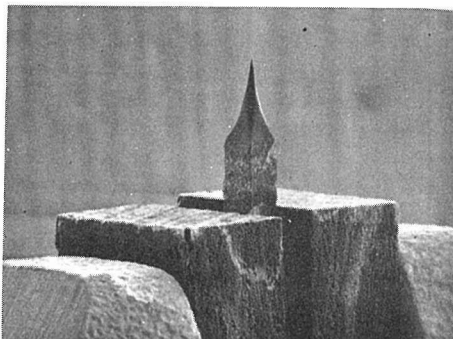


図1 $\text{TiC}_{0.96}$ 単結晶冷陰極 ($\times 40$)

TiC陰極である。TiCはパイロリティックグラファイト (PG) でフラッシング加熱される。次にチップ長軸方向を $\langle 100 \rangle$ とするTiC $\langle 100 \rangle$ 冷陰極の電子放射特性について調べた。TiC $\langle 111 \rangle$ の電子放射特性もほぼ同様である。実験は $(7 \sim 8) \times 10^{-11}$ Torrの超高真空中で行った。

全電流を25nAに一定にするための印加電圧とフラッシング加熱温度の関係を図2に示した。陰極の表面状態は電圧を印加する前にPGに通電してフラッシング加熱を行うことにより制御した。放射電流のノイズは主にイオン衝撃によるものである。放射電流を大きくすると陽極からの放出ガスが増え、見掛け上真空度が低下しノイズが増大するので、陰極材料の評価には適当な大きさの微小電流(ここでは25nA)を用いる必要がある。図2から明らかのように、放射電流は3つの温度領域によって特徴づけられる。低温側の領域1 ($1300 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$)では比較的電子の放射しにくい状態にあるが、領域2 ($1500 \leq T \leq 1700^\circ\text{C}$)に入ると急激に電子放射が容易になる。領域3 ($T \geq 1700^\circ\text{C}$)では再度放射電流がとれにくくなるが、領域1ほどではない。フラッシング温度を領域3から2に戻しても \times 印で示したように領域3の状態が保持される。

電子放射特性も三つの温度領域に対応して特徴的な振舞を示す。図3(a)に示したように、領域1では放射電流は、W冷陰極とは全く異って、極めて安定である。Wからの放射電流は数%のノイズと約60%/hの大きなドリフトを伴うが、TiCからの放射

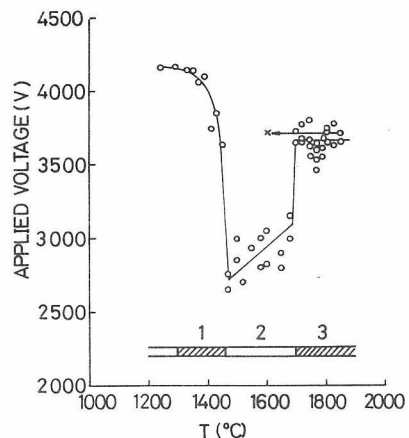


図2 $\text{TiC}_{0.96} \langle 100 \rangle$ 冷陰極の印加電圧とフラッシング加熱温度の関係

電流については、図3(a)からノイズは確認できず、しかもドリフトも $-0.05\%/h$ とW冷陰極の1/1000以下と極端に小さい。しかし、このようなノイズレス・ドリフトレスの安定状態は、領域2に入ると図3(b)に示すようにステップ状およびスパイク状ノイズを伴うと共にドリフトの大きい放射電流に変る。領域3では再び領域1と同じく極めて安定な電流が得られる。現在、領域1, 3における安定な放射電流は $10\mu A$ まで得られるようになり、走査電顕等への搭載が予定されている。

三つのフラッシング温度領域の存在は、これまでに得られたTiC単結晶の表面研究の成果から解釈することができる。すなわち、領域1から2への変化は、酸化物等でおおわれた単結晶表面が清浄表面になることに対応している。したがって、領域1における陰極表面は吸着表面と考えられる。領域2から3への変化は、酸素の離脱等で生ずる炭素空孔が消滅する温度に対応している。したがって、領域3における陰極表面は極めて定比に近い組成をもつ。領

域1, 3における電子放射特性は極めて安定であることから、領域1における陰極表面も酸素原子等の吸着により炭素空孔の存在しない表面になっていると考えられる。ノイズレス・ドリフトレスの特性を示す表面状態は従来調べられた材料にはみられないものであり、今後の興味ある研究課題である。

TiC単結晶冷陰極からの電子放射パターンを図4に示す。TiC(100)陰極では4回対称性を示し、TiC(111)陰極では3回対称性を示すが、いずれも中心部の放射電流は少ない。これらの電子放射パターンの解析から、TiC冷陰極では、Wとは異り、電子は陰極表面の電界強度の大きい局所部分から放射されることがわかった。真下に明るい電子線を取りだすことは応用上重要であるが、(110)陰極を用いることにより解決することが最近確認された。

以上のように、定比の化学組成をもつTiC単結晶は極めて安定な放射特性を示す電界放射材料であり、今後広く利用されることが期待される。

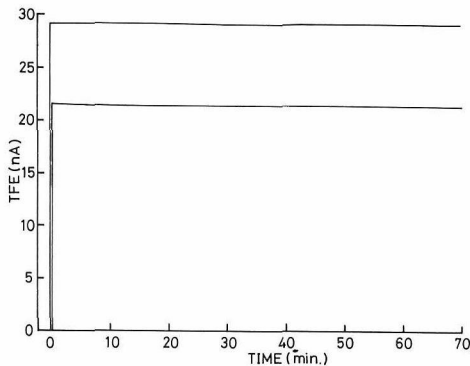


図3 TiC_{0.96} <100> 冷陰極の電子放射特性
(a) フラッシング温度領域1, 3における電子放射特性

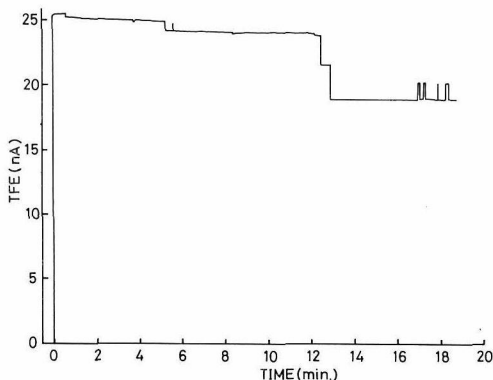
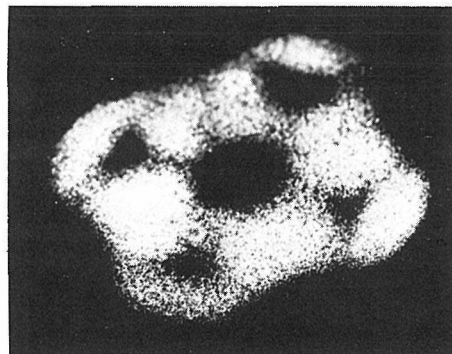
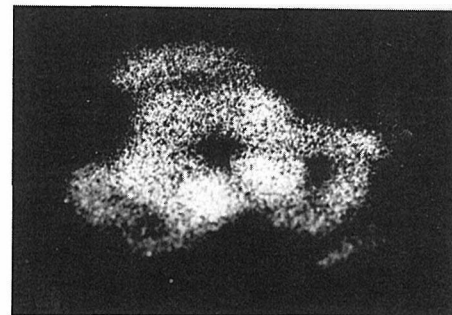


図3 (b) フラッシング温度領域2における電子放射特性



(a) TiC_{0.96} <100>



(b) TiC_{0.96} <111>

図4 TiC_{0.96}単結晶冷陰極の電子放射パターン

層状構造をもつ, YbFe₂O₄ 型化合物について (その1)

AB₂X₄組成をもつ無機固体化合物は、いくつかの結晶構造に分類されている。そのうちで、誰れもが知っているものは、おそらくスピネル型構造をもつ化合物であろう。数も多いし、実際に電気・磁気材料として利用されているからでもであろう。A. F. Wellsの“Structural Inorganic Chemistry(1975) 第4版”(Clarendon Press)によれば、スピネル型構造をもつ化合物は、現在、130個以上の存在が知られ、そのうち約30個が硫化物であり、残りの大部分が酸化物である。参考までに、上記の書から引用し

表1 AB₂O₄ 組成をもつ結晶構造

Bの配位数 Aの配位数	4	5	6	8	9 and/ or 10
4	フェナサイト		オリビン スピネル	K ₂ WO ₄	β-K ₂ SO ₄
6		YbFe ₂ O ₄	Sr ₂ PbO ₄ , Ca ₂ IrO ₄ , K ₂ NiF ₄		
8			CaFe ₂ O ₄ CaTi ₂ O ₄		

たAB₂O₄の分類を表1に示す。(オリジナル版を若干改めている。その理由は後に記す。)

最近、AB₂O₄組成をもち、層状構造を有する化合物の熱化学的安定性、結晶構造、磁気構造および電気的、磁氣的性質に関する研究がすこしづつとまってきた。その結果、かなり多数にのぼる構成元素が、スピネル型構造におとらず、YbFe₂O₄型構造をとり得ることが実験的にあきらかになってきたので、3回にわけて報告したいと思う。

[I] YbFe₂O₄とその同型化合物の合成および構造

図1(1~4)に、La₂O₃-Fe₂O₃-Fe系、Dy₂O₃-Fe₂O₃-Fe系、Er₂O₃-Fe₂O₃-Fe系および、Yb₂O₃-Fe₂O₃-Fe系の常圧下での1200℃における相平衡状態図を示す。希土類元素酸化物(Y₂O₃も含めて、以下、Ln₂O₃と略称する。)は、La₂O₃からLu₂O₃に至るまで15あるが、この4の典型に分類することが出来よう。これからの話の中心は、図1(3)と(4)にみられるA相つまりYFe₂O₄, ErFe₂O₄, HoFe₂O₄, TmFe₂O₄, YbFe₂O₄およびLuFe₂O₄が属する化合物群についてである。なお、LaからDyに至るまでの希土類元素では、温度を変えても、現在までLnFe₂O₄型の化合物は見い出されて

第14研究グループ総合研究官 君塚 昇
同客員研究官(大阪大学理学部) 白鳥 紀一
いない。Yb₂O₃-Fe₂O₃-Fe系では、YbFe₂O₄ [(YbFeO₃)_{n-1}FeO]の他に、Yb₂Fe₃O₇[(YbFeO₃)_{n-2}FeO]が、1200℃で存在する。1200℃以上の高温では、nが3以上のhomologous相が存在するが、それらについてはここでは詳しく論じない。YbFe₂O₄およびYb₂Fe₃O₇の構造モデルを図2に示した。YbFe₂O₄の結晶構造の特徴を要約すると、(i) Yb³⁺は、酸素の歪んだ八面体内に位置し、その配位数は6である。(ii) Fe²⁺とFe³⁺とは、同一の結晶学的位置を占め、trigonal-bipyramidをつくる酸素イオンの多面体内に位置し、その配位数は5である。(iii) 酸素イオンは、六方最密充填構造の一種をとっている。(iv) Ln₂O₃層およびFe₄O₅層は、c軸方向に直交して存在し、かなり2次元性の強い構造であると考えられる。(中性子線回折によれば、低温度では、スピンのorderingのしかたは、2次元的であると結論する。これについては、後に詳細に記す予定である。) La₂O₃からDy₂O₃に至るまでの希土類元素酸化物が何故にこの構造をつくる成分となり得ないかが、その結晶構造から逆に推定することが出来

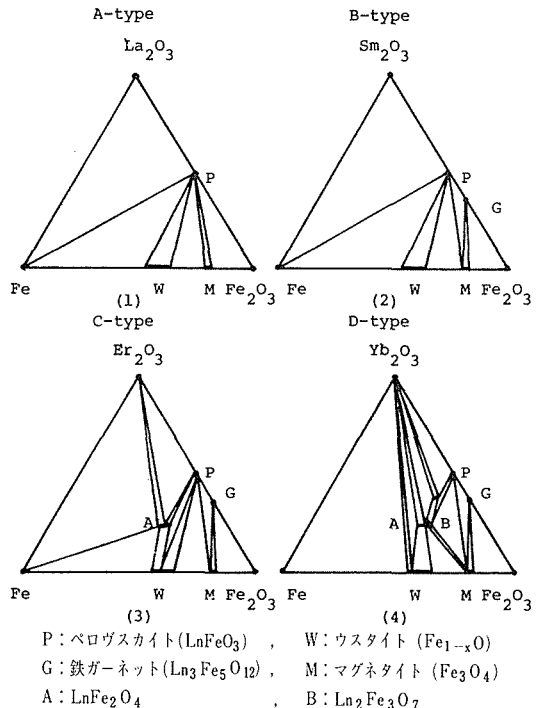
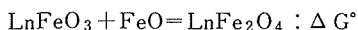


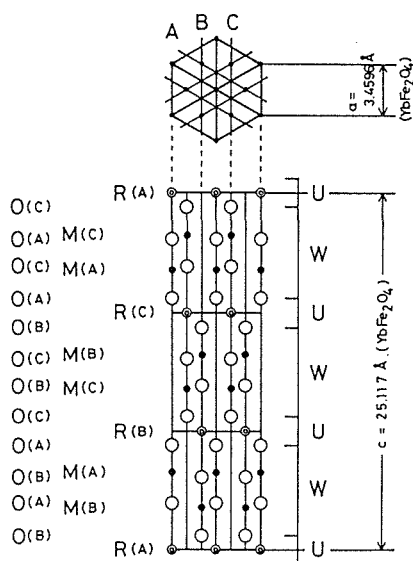
図1 Ln₂O₃-Fe₂O₃-Fe系の相平衡状態図 (1200℃)

よう。つまり、これらの希土類元素は、6配位の酸素多面体内に位置するには、その実効的イオン半径が余りにも大きすぎるのである。参考までに、6配位をもつ希土類元素3価イオンの半径を、表2に示した。(R. D. ShannonおよびC. T. Prewittの表より引用した。)なお、熱力学的には、次のように説明することが出来よう。LnFeO₃ (distorted Perovskite型構造) FeO (wüstite) とから、LnFe₂O₄ が生成する際の、Gibbsの自由エネルギー変化 (ΔG°) を考えてみる。



実測の値を、表3に示した。Lnのイオン半径が小さくなるにつれて、また温度が高くなるにつれて、

(a) YbFe₂O₄

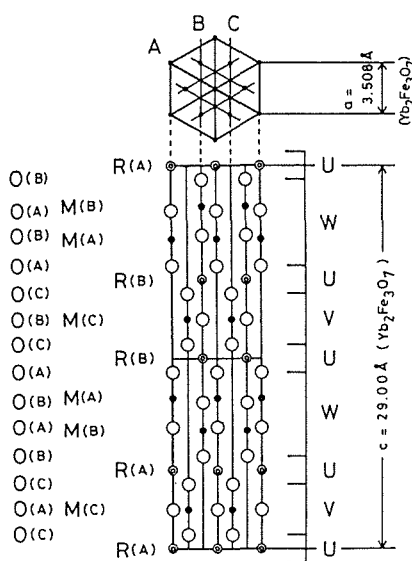


R : Yb イオン
M : Fe イオン
O : O イオン

ΔG° は、小さくなっていることがわかる。結晶構造の安定性が、その構成陽イオンの大きさにいかに依存しているかを定量的に示し得たと結論したい。なお、これらの熱力学的数値は、LnFeO₃, Ln₃Fe₅O₁₂, LnFe₂O₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄, およびFeOの分解平衡酸素分圧値を実測することによって、決定されたことを付言する。

次に、FeOが他の2価金属酸化物におきかえられた場合を考えてみよう。Yb₂O₃-Fe₂O₃-BO系 (B : 2価陽イオン) の相平衡状態図を図3に示した。YbFeCoO₄, YbFeCuO₄ およびYbFeZnO₄ が各々の温度で、安定相として存在する。それぞれの粉末X線回折図形にもとづき判断する限り、YbFe₂O₄

(b) Yb₂Fe₃O₇



R : Yb イオン
M : Fe イオン
O : O イオン

図2 YbFe₂O₄ およびYb₂Fe₃O₇の結晶構造

表2 希土類元素 (3価) のイオン半径 (単位: オングストローム)

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
イオン半径 (6配位)	1.03	1.01	0.99	0.983	0.97	0.958	0.947	0.938
イオン半径 (8配位)	1.16	1.143	1.126	1.109	1.093	1.079	1.066	1.053
イオン半径 (12配位)	1.36	1.34		1.27				
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
イオン半径 (6配位)	0.923	0.912	0.901	0.890	0.880	0.868	0.861	0.900
イオン半径 (8配位)	1.040	1.027	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977	1.019
イオン半径 (12配位)								

表3 LnFeO₃+FeO=LnFe₂O₄ : ΔG° (kcal/mole.) ± 0.50

LnFe ₂ O ₄	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1200°C
HoFe ₂ O ₄				-0.2	-0.4
ErFe ₂ O ₄		-0.2		-0.7	
TmFe ₂ O ₄	-0.3	-1.3	-1.4	-1.7	-2.1
YbFe ₂ O ₄		-2.0		-2.0	
LuFe ₂ O ₄		-2.3	-2.6	-2.7	-3.0

第11回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

当研究所では、無機材質について新物質の創製をめざし、各種研究を進めて参りました。

当研究所は、創設以来「グループ制」という独自の研究システムを推進しております。

昭和57年度については、15の研究テーマのうち3研究テーマが初期の目的を達成し、そのグループが解散いたしました。

本年はその3つの研究グループの研究成果を、右記により発表いたします。

なお、参加費は無料であり、参加者には研究発表についての資料（研究報告書）を無料で配布致します。

是非ご参加下さるようご案内申し上げます。

記

1. 日時 昭和58年11月25日（金）10：00～14：30
2. 場所 科学技術庁 研究交流センター
国際会議場
茨城県新治郡桜村竹園2丁目20-3
3. プログラム
 - 1) 10：00～10：10 あいさつ
所 長 後藤 優
 - 2) 10：10～11：10 酸化スズに関する研究
総合研究官 内田 健治
 - 3) 11：10～12：10 ニオブタンタル酸カリウムに関する研究
総合研究官 岡井 敏
- 休 憩
- 4) 13：30～14：30 アルミン酸バリウムに関する研究
総合研究官 木村 茂行
- 5) 14：30 閉 会

研究発表会会場のご案内

研究発表会会場（研究交流センター）への交通
 国鉄 常磐線 上野から 荒川沖駅 土浦駅
 （急行50分、各駅60分）

水戸から 土浦駅 荒川沖駅
 （急行40分、各駅50分）

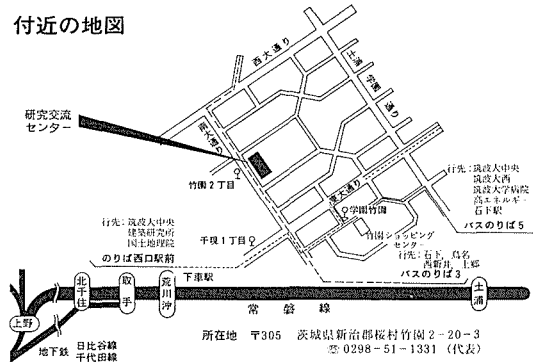
バス 関東鉄道バス 荒川沖駅から 千現一丁目
 （筑波大中央行き、15分）
 土浦駅から 学園竹園
 （筑波大中央行き、20分）

徒歩 千現一丁目から 会場
 （研究交流センター）（徒歩、5分）

学園竹園から 会場
 （研究交流センター）（徒歩10分）

なお、マイクロバスは、9時30分頃「荒川沖駅」西口より「研究交流センター」へご案内します。

付近の地図



国鉄常磐線及び連絡バス

時刻表

〈下り〉		千 現			
上 野	行先	荒川沖 (土 浦)	荒川沖	1丁目	会 場
⑪ 7：03	平	8：01 (8：06)	8：10	8：27	8：32
⑩ 7：20	平	— (8：15)			
⑬ 7：52	勝田	8：53 (8：58)	9：00	9：15	9：20
⑩ 8：00	仙台	(8：51)			
⑬ 8：10	土浦	9：10 (9：16)			
⑩ 8：18	平	9：17 (9：23)	9：25	9：40	9：45
	当研究所の直通バス		9：30		9：45
					無料

なお、土浦駅でお降りの方は随時連絡バスがございます。

〈上り〉		千 現			
始発	水 戸 (土 浦)	荒川沖	1丁目	会 場	
高萩	7：13 (8：02)	8：22	8：25	8：42	
平	7：30 (7：44)	— 又は	9：15		
			9：00		
水戸	8：20 (9：09)	9：19	9：25	9：40	
	当研究所の直通バス		9：30		9：45

研究発表会 研究発表要旨

酵化スズに関する研究

SnO₂に関する物性は、SnCl₄を出発原料として育成された結晶について測定されたものが多く、塩素イオンの介在が育成結晶に及ぼす影響が不明であるため、我々は塩素イオンの混入を避け得る条件下でも結晶を育成し、結晶中の陰、陽、両イオンを定性分析するとともに、定量性を高める研究を行なった。また、ルチル構造、トリルチル構造等を有する種々の酸化物とSnO₂との固溶体について、生成領域、組成と格子定数等の関係等を明らかにした。これらの系のいくつかの固溶体の電気伝導度と温度とに関し測定、考察し、ある種の固溶体について光吸収端の測定からバンドギャップを求めた。さらに1:1のTiO₂との固溶体のスピノーダル反応の初期段階における微細構造の変化を高分解能電顕により観察、解明した。

SnO₂ならびにSnOの粉末X線回折図についてRietveld法により解析し、その構造パラメータを精密化し、SnO₂粉末のガス吸着に伴う微分吸着熱の測定法に大巾な改良を加えた。

ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

ニオブタンタル酸カリウム(KTN)に現れてきた問題を、必ずしもKTNにとらわれない立場で扱った。まずKTN単結晶育成についてはブリッジマン法又は炉温降下法によって、従来得にくかった組成のものも大型単結晶として作成した。これは分解溶解から単結晶育成の一般の場合に適用できる。また欠陥を含む半導性を雰囲気コントロールで作成している。欠陥や乱れの制御の問題としてチタン酸鉛の結晶化を行った。出発の非晶体に適当な熱処理をほどこすと結晶性・物性の種々異った試料が得られる。その応用としてガラス—結晶複合材料による焦電材料の開発があげられる。PbO—GeO₂—SiO₂の原膜が安価に作られ、熱処理で高配向性膜となり焦電材料としての性能もよい。最後に相転移の研究について述べると、NaCl型→CsCl型の高圧相転移について、高低圧相間の結晶方位関係があることと、モデル計算でソフト・モードが現れることが示されている。

アルミン酸バリウムに関する研究

蛍光体、イオン導電体、マイクロ波用フェライト基板などに応用が見込まれるアルミン酸バリウム(BaAl₁₂O₁₉)について、その本質的特徴と新しい応用性を探るために、相平衡、結晶構造及び単結晶合成の研究を行った。その結果、BaAl₁₂O₁₉と言う化合物は存在せず、代りに、Ba_{0.82}Al₁₂O_{18.82}(I相)とBa_{1.32}Al₁₂O_{19.32}(II相)とが見い出された。I相は分解溶解するが、II相は液相と共存が困難であることも判明した。I相は、透明結晶で従来適用が困難であったにもかかわらず、集光式FZ法による単結晶育成を可能にした。結晶構造を調べた結果、I、II両相共にβ-アルミナ型の骨格を持つこと、及びそれぞれが異なる局所構造を持っていることが明らかになり、複雑な化学組成の説明も可能になった。本研究で明らかになった事は、蛍光体の研究で従来報告されていることと異なる点が多い。Naβ-アルミナとの固溶体単結晶中ではBa²⁺のイオン電導度は小さかった。アルミン酸バリウムはマイクロ波用フェライトの基板として不適であることが明らかになったが、適切な基板材料を見出すガイドラインを得た。

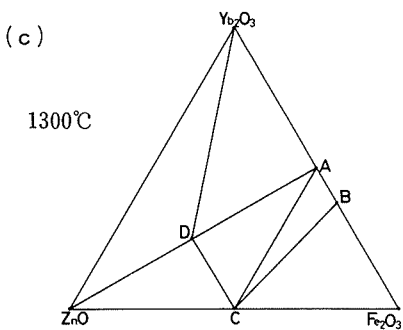
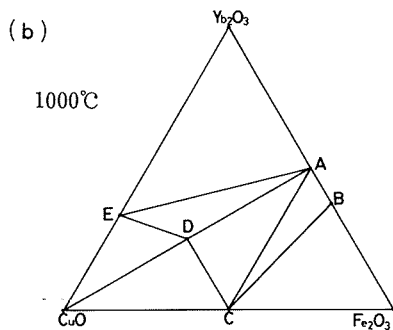
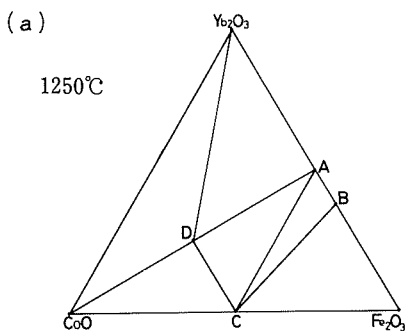
〈上り〉 荒川沖経由			土浦経由		
バス(千現)→荒川沖→上野			バス(竹園)→土浦浦→上野		
12:05, 43, 50	13:11	14:11(㊤)	12:10, 18, 35		
13:30	14:06	15:07(㊤)	13:00, 08, 21	13:54	14:47(㊤)
14:05	14:30	15:38(㊤)	30	14:00	15:07(㊤)
☆40, 55	15:23	16:23(㊤)	45, 53	14:22	15:38(㊤)
	16:00	16:59	14:08, 20	14:46	15:42(㊤)
15:50	16:16	17:17(㊤)	23, 33	15:14	16:18(㊤)
16:28	16:57	17:59(㊤)	55, 58	15:46	16:40(㊤)
17:05	17:32	18:35(㊤)	15:23	15:53	16:59(㊤)
〈下り〉 荒川沖経由			土浦経由		
バス(千現)→荒川沖→水戸			バス(竹園)→土浦→水戸		
12:05	12:30	13:33	12:10, 18, 35	12:38	13:33
43, 50			13:00, 08, 21	14:01	14:51
13:30	13:51	14:51	30, 45, 53	14:24	15:13
	14:16	15:13	14:08	14:42	15:39
14:05	14:32	15:39	20, 23	14:47	15:21
☆40, 55	15:48	16:54	33, 55, 58		
15:50	16:26	17:31	15:23, 31	15:58	16:54

☆無料バス(24人乗り) 太字は急行など

型構造と同型であると推定される。つまり、 Fe^{3+} と B^{2+} とは同一の結晶学的位置を占め、統計的に、at randomに分布しているのであろう。なお、他の重希土元素が、Ybに置きかわりうる。おわりに Ga^{3+} が Fe^{3+} におきかわった例を示そう。 $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BO}$ 系の相平衡状態図を図4に示した。 YbGaBO_4 (B: Co, Cu, および Zn) が存在する。これらも YbFe_2O_4 型構造と同型である。 Ga^{3+} と B^{2+} とは、共に5配位の多面体内に存在すると推定される。 Ga^{3+} の他に、 Al^{3+} も3価陽イオンとして、この構造の trigonal-bipyramid 内に位置しうる。なお、酸素八面体内の位置を占める3価の陽イオンとして、希土類元素の他に、 In^{3+} が、5配位を占める2価陽イオンとして

は、Co, Cu, Mn, Zn, Fe および Mg があげられる。 Cr^{3+} および Ni^{2+} は、いままでになされた我々の実験条件下では、 YbFe_2O_4 型の構造をとる化合物を構成する陽イオンとはならなかった。結晶場による3d電子の安定化エネルギーの効果が影響していると考えることが出来そうである。 YbFe_2O_4 型構造をとる化合物はある温度以下では LnFeO_3 と BO とに、あるいは Ln_2O_3 、ガーネットおよび BO などに分解することが、そのひとつの性質としてあげられることを指摘したい。

YbFe_2O_4 型は、 K_2NiF_4 型およびスピネル型とどのような関係をもっているのだろうか？
(その2へ)



A : YbFeO_3 B : $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
 C : Fe_2MO_4 D : YbFeMO_4
 E : $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

図3 $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BO}$ 系の相平衡状態図

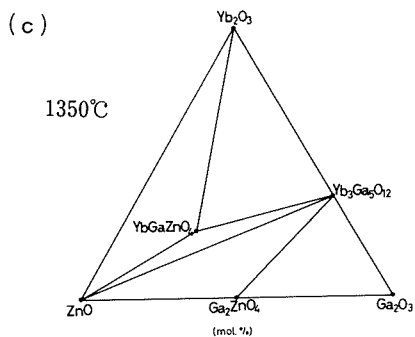
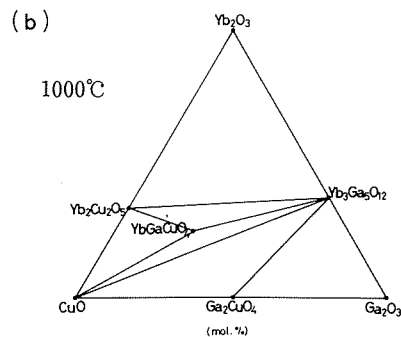
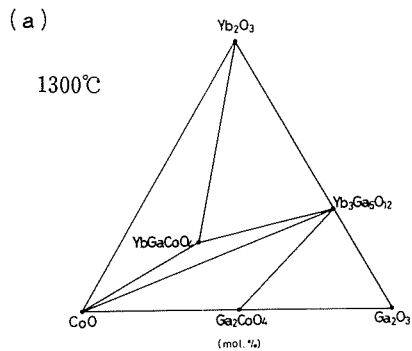


図4 $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BO}$ 系の相平衡状態図

MgO/Al₂O₃に関する国際集會に出席して

セラミックスは大変わかりにくい材質であると言われる。このことは結局はセラミックスの合成法・構造・組織・特性の三者関係についての学理的整理が不十分な故である。この辺で、セラミックスの中でも最も研究が進展しているMgO, Al₂O₃について、上記関係を整理してみようといった趣旨で、W. D. Kingery教授（マサチューセッツ工科大学）が音頭をとって第一回の国際集會が同大学（6月中旬）で開催された。

出席者はおおむね招待者に限定されたが、マサチューセッツ工科大学の関係者の出入りは自由の様であった。日本からの出席は、浜野（東工大）、木村（東工大）、小松（幾徳工大）、佐多（熊本工大）、大石（九大）、伊熊（幾徳工大）、木下（九大）、松井（日本碍子）、各氏及び無機材研から守吉氏と小生であった。会合のセッションの種類と発表件数は次の様なものであった。

- 1) 電氣的・光学的性質（5件）
- 2) 格子欠陥（9件）
- 3) 表面（5件）
- 4) 転位（2件）
- 5) 粒界（9件）
- 6) 格子欠陥と拡散（7件）
- 8) 焼結と微構造（15件）
- 9) 機械的性質（8件）

この他、各項目について主としてマサチューセッツ工科大学の教授連が現状のとりまとめを行った。

小生の講演は“無添加及び不純物添加多結晶MgOの酸素拡散と点欠陥構造”と題するもので、熱的に生成する酸素空孔が微量の不純物によって影響をうけること、拡散の不純物制御領域（extrinsicな領域）と言われるものも実は高温で発生した点欠陥の非平衡的安定化によるものであることを骨子とするものであった。

大方の講演が格子欠陥を中心に展開されたことも

第1研究グループ総合研究官 白崎 信一

あって、F. A. Kröger教授（南カルフォルニア大学）、J. Crawford Jr. 教授（北カロライナ大学）、W. C. Mackrodt博士（ICI共同利用研）らの討論での活躍が目立った。この様な格子欠陥を中心に置いたセラミックスの科学の行き方は必ずしも間違っていないと思れるが、応用との係わり合いの不足や弾力性に欠けた欠陥平衡についての伝統的考え方はやはり大いに気になった。

マサチューセッツ工科大学のW. D. Kingery教授、B. J. Wuench教授、H. L. Tuller教授や大学院生との個別討論において、このことが具体的に話題となった。彼等の基本的な考え方はショットキー欠陥を中心に置く方式で、私共の優先的に起る酸素空孔を基盤とする考え方とは仲々調和しない。また不純物によって直接制御される拡散や点欠陥の領域

（extrinsicな領域）についての問題は欠陥平衡の根幹をますものであるが、彼等の考え方は基本的にはこの領域が転位に影響されるとするものであり、この領域が高温で発生する点欠陥の非平衡的安定化によるとする私共の考え方とはまたまた対立している。この様な状況の中でR. S. Gordon教授（ユタ大学）の熱的に生成する欠陥も不純物によって制御されるとの発言に意を強くした次第である。

いずれにしても1) 熱的に生成する点欠陥の不純物添加効果、2) extrinsicな欠陥の種類、3) 広域にわたる欠陥の種類、4) 高温から低温へ冷却する過程での点欠陥の安定化挙動などがすべて解決されてセラミックスの科学の基盤が構築されるまでには相当な時間が必要との印象があった。

紙数の都合で欠陥の科学に限定して、印象を述べたが、今回の成果はアメリカ合衆国のセラミックス協会から、“Structure-Property Relationships for MgO and Al₂O₃ Ceramics”の形で出版されることになっている。

訂正 第82号（昭和58年8月発行）の7ページ

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
放射光によるPbF ₂ の散漫散乱の観測	小藤 吉郎・伊藤 嘉昭 中沢 弘基	日本鉱物学会	6月7日

外部発表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1281	Flux growth of potassium-priderite single crystals	藤木 良規・佐々木高義 小林美智子	J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 78, 4, 1983 109
1282	シリコンセラミックスの耐酸化性	長谷川安利・広田和士	セラミックス 18, 7, 580, 1983
1283	Growth of Single Crystals of Hexagonal Boron Nitride	石井 敏彦・佐藤 忠夫	J. Cryst. Growth 61, 689, 1983
1284	Importance of the site-off-diagonal electron-phonon interaction on the self-trapped small magnetic polaron	梅原 雅捷	Phys. Rev. B 27, 9, 5669, 1983
1285	The Crystal Structure of NaGaSi ₂ O ₆ Pyroxene	大橋 晴夫・藤田 武敏 大沢 俊一	J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 78, 5, 159, 1983
1286	Substitutional Disorder in a Trirutile-Type MgSb ₂ O ₆ Crystal Studied by 1 MV High-Resolution Transmission Electron Microscopy	堀内 繁雄・内田 健治 菊地 武	Transactions of the Japan Institute of Metals 24, 6, 443~449, 1983
1287	18φピストン・シリンダー型高压装置の有限要素法による力学解析	田村 脩蔵	固体物理 18, 6, 339, 1983
1288	Titanium Oxycarbide on TiC(100) Surface	大島 忠平・大谷 茂樹 青野 正和・財満 鎮明 柴田 幸男	Jpn. J. Appl. Phys. 22, 6, 930, 1983
1289	Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase	松本精一郎・松井 良夫	J. Mat. Sci. 18, 1785, 1983
1290	セラミックスの電子エネルギー損失分析 (EELS)	板東 義雄・松井 良夫	日本金属学会会報 22, 7, 668, 1983
1291	低膨張ガラスの接着 (ガラス接着剤の開発)	今野 重久・佐藤 晃 一ノ瀬昭雄	高エネルギー物理学研究所 技術研究会誌 1983, 80
1292	Induced emission cross section of Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ grown by floating zone method	関田 正實・木村 茂行	J. Appl. Phys. 54, 6, 3415, 1983
1293	微粉末が保有する余剰エネルギー	猪股 吉三	窯業協会誌 91, 7, 318, 1983
1294	無機結晶構造データ・ベースの試作	岡村富士夫	セラミックス 18, 8, 683, 1983
1295	Growth and Properties of Al ₅ -type Nb ₃ Sn Single Crystals	武居 文彦・渡辺 浩英 豊田 直樹・深瀬 哲郎 北村 健二	Jpn. J. Appl. Phys. 22, 5, 887, 1983
1296	Magnetic Structure and Magnetic Properties of Non-stoichiometric Fe _{1-x} O	秋光 正子・溝口 正 秋光 純・木村 茂行	J. Phys. Chem. Sol. 44, 6, 497, 1983
1297	Preparation of NbC _x Single Crystals by a Floating Zone Technique	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Cryst. Growth 62, 211, 1983
1298	Stress-birefringence Associated with Facets Rare-Earth Garnets Grown from the Melt; a Model and Measurement of Stress-birefringence Observed in thin Section	北村 健二・木村 茂行 宮沢 靖人・森 泰道 鎌田 修	J. Cryst. Growth. 62, 2, 351, 1983
1299	表面・界面とセラミックス	猪股 吉三	表面科学 4, 2, 32, 1983
1300	Mode Instability in NaCl Structure under Pressure	岡井 敏	J. Phys. Soc. Japan 52, 7, 2289, 1983

別刷を御希望の方は、管理部企画課までお申し込み下さい。(登録番号をお忘れなく)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Multi Anviltype X-ray Apparatus for Sychrotron Radiation	下村 理・山岡 信夫 福長 脩	AIRAPT (高圧国際会議)	7月26日
F Z法による高融点物質の単結晶育成時における温度分布	宮沢 靖人・北村 健二 森 泰道	日本結晶成長学会	7月28日
C Z法LiTaO ₃ 単結晶と固液界面の形状と流れの反転	北村 健二・森 泰道	日本結晶成長学会	7月28日
ガーネットのファセットとオフ・ファセット領域間に生じる格子不整(II)	北村 健二・木村 茂行 宮沢 靖人・森 泰道 樋口 幹雄	日本結晶成長学会	7月28日
融液より育成したガーネットのファセットに伴う歪について(I)	北村 健二・木村 茂行 宮沢 靖人・森 泰道 鎌田 修	日本結晶成長学会	7月28日
F Z法YAG単結晶育成における成長界面の形状制御	木村 茂行・樋口 幹雄 北村 健二	日本結晶成長学会	7月28日
Calculations of Self-Trapped Holes in Rare Gas Solids	梅原 雅捷		8月9日
材料設計現論に基づいた新材料の創製に関する総合的な研究の推進について	白崎 信一	航空・宇宙等技術審議会	8月10日
Substitutional disorder in MgSb ₂ O ₆ observed by 1 MV HRTEM	堀内 繁雄・内田 健治 菊地 武	国際電子顕微鏡学会	8月16日
TiC(111)表面への酸素・水素吸着	大島 忠平・左右田龍太郎 大谷 茂樹・青野 正和 石沢 芳夫	日本学術振興会	8月17日
セラミックス材料における超微粒子	松田 伸一	日刊工業新聞社	8月26日
修飾シクロデキストリンの α -リン酸ジルコンウムおよび銅モンモリロナイト層間への包接化による複合ホスト化合物の合成	木島 剛・後藤 優 松井 佳久	日本化学会	8月28日
無機耐熱材料, 機能性材料の微細構造組織	後藤 優	日本化学会	8月29日
リン酸ハカルシウムへのコハク酸イオンの複合化	門間 英毅・後藤 優	日本化学会	8月30日
アルカリ溶液浸食後のNd含有アルミノケイ酸塩ガラスの表面状態	牧島 亮男・永田 達也 下平高次郎・堤 正幸	日本化学会	8月30日
ダイヤモンドの気相合成	佐藤洋一郎	炭素材料学会	9月2日
表面からみたNaCl型炭化物の電子状態	大島 忠平・石沢 芳夫	東大物性研・短期研究会	9月6日
セラミックス新材料の研究開発動向	下平高次郎	工業人クラブ本部	9月8日
Stress-Birefringence Associated with Facets of Rare Earth Garnets Grown From the Melts	木村 茂行・北村 健二 宮沢 靖人・森 泰道 鎌田 修	結晶成長国際会議	
Growth of Rare Earth Garnet Crystals by the Floating Zone Method	木村 茂行・北村 健二 進藤 勇	結晶成長国際会議	9月12日
研究公務員の立場からみた国有特許制度の在り方	進藤 勇	新技術振興渡辺記念会	9月20日
ファインセラミックスとその特性	三友 護	高エネルギー物理学研究所講演会	9月26日
マイクロ波プラズマ法で合成した膜状ダイヤモンドの性質	加茂 睦和・佐藤洋一郎 瀬高 信雄・田中 順三	応用物理学会	9月26日
127度型静電アナライザーの最適偏向角	大島 忠平・左右田龍太郎 青野 正和・石沢 芳夫	応用物理学会	9月25日
TiC _{0.96} <100>冷陰極の電界電子放射特性と表面状態	石沢 芳夫・左右田龍太郎 大島 忠平・青野 正和 大谷 茂樹・柴田 幸男	応用物理学会	9月28日

★ M E M O ★

研 究 会

7月19日 第5回電気光学結晶研究会が「強誘電体におけるランドウアプローチ」の議題で開催された。

7月22日 第27回結合状態研究会が「 YFe_2O_4 およびその関連化合物のゼーベック効果とメスバウアー効果の実験結果について」の議題で開催された。

海 外 出 張

第13研究グループ主任研究官 北村健二は「液相エピキシャル法による酸化物単結晶膜の成長機構と評価法に関する研究」のため、昭和58年8月29日から昭和59年8月28日までの予定で、フランス国立結晶学研究所へ出張した。

第13研究グループ総合研究官 木村茂行は「第7回結晶成長国際会議出席」のため、昭和58年9月9日から9月18日の間、西ドイツ、シュツットガルトへ出張した。

第1研究グループ主任研究官 山村 博は「オプトエレクトロニクス材料としての透明セラミックスの現状と将来性に関する調査」のため、昭和58年9月10日から10月9日までの予定で、米国マサチューセ

ッツ工科大学、ペンシルバニア州立大学、ヒューストン大学など6大学へ出張した。

外国人の来所

8月1日 李 英浩（中国吉林市激光材料工場勤務）の研究所訪問があった。

8月3日 林 垂宙（Dr. Otto. C. Lin）台湾財団法人工業技術研究院工業材料研究所長の研究所訪問があった。

8月16日 米国の材料視察団「日本の高度技術セラミックス委員会」のメンバー（Drs Wachtman, Morse, Spriggs）の研究所訪問があった。

8月22日 Dr. Wlasdylaw Riedlポーランド電気材料技術研究所助教授の研究所訪問があった。

9月2日 M. Stobartを団長とする（財）国際教育情報センターの招きで来日した「Council of Europe」メンバーの研究所訪問があった。

9月8日 Prof. Plenardフランス パリ第10大学機械工学部部長の研究所訪問があった。

第11回無機材質研究所 研究発表会について

無機材質研究所では第11回研究発表会を開催致します。なお詳細は6ページをご参照下さい。

受 賞

受賞者名	表 彰 名	表 彰 の 内 容	表彰年月日
下平高次郎 毛利 尚彦	第六回セラミックスに関する顕微鏡写真展	単分散シリカ球沈澱に見られる粒界モデル	昭和58年5月18日
下平高次郎	〃	単分散シリカ球の凝集（I）	昭和58年5月20日
進藤 勇	鉱物工学奨励賞	水熱法・融剤法および浮遊帯域法による酸化物単結晶の合成・育成および相平衡の研究	昭和58年6月8日

学 位 授 与

氏 名	論 文 名	授与年月日	授与大学	学位名
渡辺 昭輝	六酸化タングステンニビスマスの結晶化学的研究	昭和58年7月31日	東京工業大学	工学博士

発行日
編集・発行

昭和58年10月1日 第83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