The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

無機材研ニュース

第19号　昭和48年1月

硼化ランタンの研究（第12研究グループ）

主な性質と研究目標

硼化ランタンとその関連物質は熱的，化学的安定性が良く，硬度も高く，超伝導材料や放出電子密度の高いサブミクロン電子ビーム用陰極材料として着目されているしかし，現在なお硼化ランタンとその関連物質について系統的研究はとぼしく，実験結果のばらつきは大きい。

金属硼化物は稀土類元素，遷移金属およびアルカリ土類と反応し，金属過剰化合物から硼素過剰化合物にいたる通常の原子価法則に合わない多くの化合物が見出されている金属の構造格子のパッキング内に硼素イオンが単独に存在する化合物もあるが，結晶構造上の著しい特徴は硼素原子間の一次元鎖状格子，二次元網面格子，三次元骨組格子を形成していることである。硼素間の結合に関して，その結合数に較べて原子価電子が不足している物質(電子不足固体)として，その化学結合は特殊な興味の中心となっている。^{11}B の核磁気共鳴による結合の研究三中心結合の理論，MeB^6 の硼素格子の電子状態の研究がある。これらの研究にもとづいて金属硼化物の性質と安定性の説明に成功した場合もあるが，さらに，硼素骨格構造と金属イオン間の相互作用も無視できず，低い仕事関数の原因をこの間のDonor-accceptor 結合によって説明した例がある。しかし固体からの電子放射は固体内部のみならず，表面構造の特性づけが不可欠であり，その電子放射より眺めた固体表面の研究は，焼結，固体間反応ならびに結晶成長の解明に基礎となるデーターを集積することができよう。

簡単な組成と構造の場合には結合の強さと硬度にある系統的な関係が認められる。三次元に等方的な硼素原子の骨格構造は，その等方性のために外力による歪みを受けにくい複雑な要因のために，正しい意味で定量的に硬度を定義することは今日においても容易でないが硼化ランタンがすぐれた超硬材料たり得る可能性は考えられる

研　究　内　容

以上の点から，近い将来の研究の方向について簡単にふれる。

1．合成，各構成元素の直接反応，稀土類酸化物の硼素元素による還元，溶融塩電解による合成を目的に応じて併用する。溶融状態における電解は複雑な過程を経るためにほとんど解明されていないので溶融塩電解過程を出発原料と結晶成長の立場から眺める。単結晶の育成については，F.Z法，(Floating Zone法：浮融帯法)溶融金属から硼化物の育成，溶融塩電解法において温度と電流のコントロールによる結晶成長を検討する。

2．結晶化学と物性，金属硼化物の結晶化学における問題点は，結晶学的に等価でない原子間距離の不定比組成および稀土類イオンの大きさによる変化の度合である。

この結合の強弱が性質の変化に影響する場合があるので，結晶構造と構成金属元素による伝導電子の挙動の変化をさまざまな方法で明らかにする。電気伝導の点からは，金属的性質を示すが，イオン性結晶としての側面を持つことに起因するこの種の物質の特異性を明らかにしつつ，放出電子のエネルギー分析を手がかりに表面構造をも調らべ，陰極材料開発の基礎的研究を行なう。

3．焼結，固相反応および硬度，金属中の硼素の拡散が著しいため，LaB_6 陰極支持金属に何を選ぶかが重要な技術上の問題である。そのため，硼化ランタンと金属との固体反応，金属中の硼素の拡散について検討するしいては硼化ランタンの高圧常圧，焼結の結合剤としての微量金属の硬度に及ぼす影響についてしらべる。

真空蒸着

—金属硫化物の微・結晶の研究への応用—

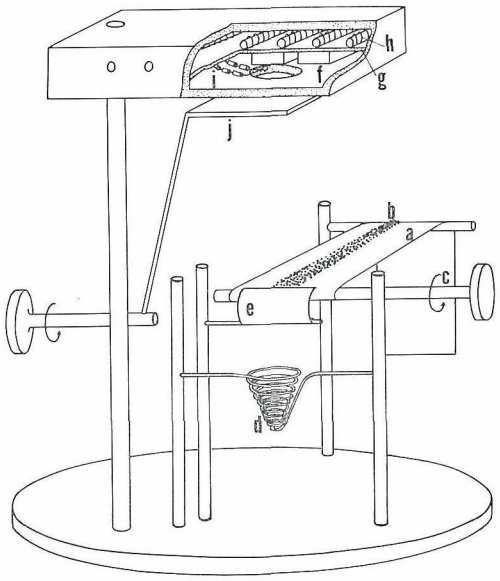
岩波新書の名著「雪」から引用して，霜の成長機構と対比しながら，真空蒸着法による結晶の成長機構を，平易に説いた名解説が「金属の霜」と題して，一般向科学雑誌に載ったのは，未だ記憶に新しいかと思われる（木下是雄，自然，1970，No,12,26〜47）。金属および無機化合物の真空蒸着膜は，「薄い膜」としての属性故に基礎，応用両面にわたる新しい研究対象となり，成果の一部は，既に，電子機器の小型化，集積化にも，重要な寄与をしてきている。他方，その「薄い膜」としての属性を除くと，上記解説の表題が見事にその本質を示めしているように，それは，正に，「金属（あるいは無機化合物）の霜」であつて，微結晶の集合体に他ならない。結晶が「微」であることに着目するか，あるいは，単に「結晶」であることに着目するかは，設定された結晶に関する問題の性質によって異るが，いづれにしても，真空蒸着法を，無機化分合物の「薄膜」をつくるというよりもむしろ，「結晶」をつくる，一手段として応用することは，多くの利点と特徴を有している。

A）金属硫化物を，「低温」で合成するための，瞬間蒸発真空蒸着法，光学的に不透明で，同定に熟練を要する遷移金属硫化物の研究は，紛末X線回折計が普及して試料の取扱いが容易になった　1955年頃を一つの頂点に急速に進歩した。しかし，研究対象の試料の合成は，ほとんど　乾式合成法（金属と硫黄を，シリカ管中に真空封入して加熱する方法）によっていた。この乾式法は，実験技術の単純さに加えて，M-S，またはM_1-M_2-S系の固体反応であるために，合成結果の解釈が明解に行なえる利点を有している。しかし反面，低温での反応速度が極めて遅く，実験の用をなさず，またPs_2の測定ができないという本質的な難点を有している。ところが，近年化学組成の不定比性で特徴づけられる遷移金属化合物において，不定比性の所以となっている金属原子の空位点は，一般に高温で不規則，低温で規則分布をし，複雑な電気的，磁気的性質は，その規則性と密接な関連のあることが，明らかとなってきた。更に，天然に鉱物として産し複雑な系の水溶液反応，あるいは水熱反応において生成されるが，いくら気長な乾式合成でも生成しない。いくつかの硫化物が知られており，それらと他の硫化物との関係は不明で，それらは，M-S-O-H の四成分系の相ではないかという説も出はじめてきた。従って，硫化物の研究の中心は，その低温相にあり，単純なM-S系で，低温合成の可能な方法の開発が，出発点とされていた。

そこで，真空蒸着膜をみると，それは適当な蒸発源により作られた分子，原子またはその集団が，適当に制御された「低温」の下地上で結晶化したものであって，準安定的に高温相が出現する場合を考慮しても，一般的に目的に適っている。

そこで，私達は，いろいろの経緯はあったが，瞬間蒸発法による真空蒸着の応用を試みた（図は概念図）。ベルト上の出発物質を，約2000°Cのタングステンコイル中に落下されて，蒸発気化したガスを，上部の，温度制御した下地上に結晶化させる方法で，原理的には，合金の薄膜をつくるために，金属分野でよく知られた一技術である。他にも，真空蒸着のいろいろの技術が応用可能であり，現に，その一つ，硫黄の蒸気圧を直接制御する方法を実験中であるが，この瞬間蒸発法により，グレギット（Fe_3S_4），白鉄鉱（FeS_2）等の鉄硫化物の低温相を80°C〜200°Cで，はじめて，Fe-S系において合成し，当初のねらいの一部を実証することが出来た。

B）真空蒸着膜が「微」結晶であることに着目して，結晶成長機構の，初期段階を明らかにする研究，この種の研究は，未だ新しく，電子顕微鏡を駆使する，金属を対象とした多くの日本の研究者によって，素晴しい仕事



瞬間蒸発法による真空蒸着の概念図

がなされている。その内容は，「金属の霜」以外にも多くの解説があるので省略する。しかし無機化合物に関しては，成長機構の解明にとって，極めて重要なこの種の研究は，ほとんどなく，化学結合性の大きな差にもとづいて，金属のそれと比較議論されるべき素材さえもない私達はこの認識の上に，S原子が，立方最密充塡したFe_3S_4を選んで実験を開始した。未だ日も浅く，その微結晶の方位配列の性質が，予想外に，f. c. c. 金属のそれと一致することを見い出したに過ぎないがこの結果の意味の解明を含めて，同種の研究が，結晶成長機構の研究に何等かの寄与をなし得る可能性に期待している。

ルミネッセンス国際会議に出席して

第4研究グループ主任研究官　江　良　　皓

昨年8月17日から22日までソ連のレニングラードで開かれたルミネッセンス国際会議に出席し，その後ソ連西独チエコの幾つかの研究所や研究者を訪問して専門的にも教養的にも有益な体験をすることが出来た。

ルミネッセンスに関する国際会議は1938年までさかのぼる事が出来るそうだが大戦後だけで今回が六度目になる。1966年ブダペストの会議のとき国際組織委員会が出来て3年毎に開かれるようになり1969年には米国デラウェヤで行なわれ今回はその次にあたる。会議の目的はルミネッセンスにかかわる基礎的な問題について研究者相互で理解を深め合う事である。特に平常は疎遠な無機物と有機物の研究者の交流を進める様に組織する事になっている。物質が吸収したエネルギーを二次的に光として放出する“ルミネッセンス”の研究は螢光体についての問題を中心に発展して来たが，最近はもっと一般に物質の電子状態(特に励起状態のそれ)，励起状態間の相互作用励起エネルギーの散逸過程あるいは不完全中心の性質等々を解明する有力な手段として研究が展開している。今回の会議でもその様な性格の研究で重要な発表があった。筆者が興味深く思ったものを幾つか拾ってみよう。レーザー技術を用いて非常に高い密度の刺激を実現出来る事あるいはピコ秒前後の巾を持つ強い光を作れる事を武器として新局面が開け，更に物質のレーザー作用に関する問題が注目を集めているのは自然な成りゆきと云えよう高密度に刺激した物質の励起状態で起こる現象について日本の斉藤・塩谷と花村・秋元それにソ連のRogachev により興味深い結果が発表された。広範囲の半導体的物質について励起子二箇からなる分子が出来る事あるいはその可能性が示され，さらにその発光の特性が解明されてここ数年来隆盛を見せている研究が一つのピークにさしかかっているという印象が与えられた。物質の励起状態で存在する励起子のような準粒子について対応する水素原子のような実粒子で実現出来ない状態の物理が調べられるという事からも意義深い研究の分野である。高密度励起でもたらされる物質のレーザー作用についての研究を含めこの分野に関する発表が他に数件あり，会議のハイライトをなしていた。ソ連のTkachek・Fedorovがモードロックされたレーザーの短時間パルス光を用い励起状態での音子放出緩和時間を直接に測定する話をした。他にも発光過程と拮抗する音子放出過程あるいは無輻射過程の研究が数件発表されたが注目すべき傾向だと思う。発光の効率を決定している因子の解析，即ち励起状態緩和過程全体特に音子の参与する動的過程を直接実験でとらえる問題として今後この種の研究が盛んになると思う。ブダペスト会議あたりまで，中心的な話題だったZnS系統の巾の広い発光帯等についてかなりの発表があった一二を除いて良いものではなくどうかと思われるものさえあった。発光材料の開拓という面で見るべきものがなかったのはさびしい気がする。例えば前回の会議の頃から発展があったはずのイオンインプランテーションによる発光中心の導入の研究についての発表等があってもよかった。GaNについて米国のPankove等の研究が代読された。進歩を示しているものの材料としてはこれからの感じがした。AlN中の酸素が関与する発光につきチエコのPastrnak等の発表があった。予想された事だが電荷補償のために生ずるアルミニウム欠陥との会合中心が発光中心を形成しているというもので類似の系といえるZnSで一昔前に到達した段階に来たというところである。パステルナク博士とはプラハで研究の動機についての話から始めて長時間話し合った。一時中断気味だったAlNの研究を今後もさらに発展させたいとの事であった。GaNの次に来るとも見らえるAlNは米国でも先に上げたPankove等がモダンな手法で手を着けたようであり，我々も頑張らなくてはと思った次第である。GaPを中心とする研究でベル研究所時代に圧倒的な業績を上げた英国のDeanは今は他の仕事に主力を置いている由で，自ら趣味と称するGaPの問題について発表した。AlN，BN等の広いバンドギャップを持つ発光材料の見通しについての筆者の質問に対する答えの中で「近時人々は材料を研究するのに根気がなさすぎる。物になるかどうかじっくり取り組むのが大切だ」という彼の見解を披瀝してくれた。事実GaPで前任者の貯積をひきついで彼のグループが結晶屋と協力してとった方法は彼の信念そのもののように見受けられる。その過程で発光過程の物理や発光中心の物理化学について多くの発見が行なわれ，一素材としてのGaPが一番重要な発光ダイオード材料に進化を遂げる素地を作ったそこに我々の研究のやり方の一つの規範を見る思いがして彼の言葉に深い共感を覚えるのである。

6日間に140近い発表があったが半数近くのソ連と東欧の発表の殆んどが同時英訳付きのロシア語であり聞きにくく理解が困難であった。参加者は日本からの11名を含め1,000名にのぼった。ロシア人が8割近くであり研究者層の厚さに驚いた。美しいレニングラード市内外の観光やバレーへの招待等ロシア的な歓待の上に100年ぶりの猛暑というおまけがついた。研究所巡ではシュトウットの大学と固体物理学研究所で計算機を用いて測定を自動化し，信号処理をして微弱信号の検出に努めていたのが特に印象に残っている。我々も今後心がけるべき方法だと思う。

次のルミネッセンス国際会議は1975年に東京で開かれる。充実した会議になる事を期待している。

外部発表

※ 投　　稿

題　　目	発　表　者	誌　名　等
The Polymorphic Transtion of Nd_2NiO_4 from fhe Monoclinic Form to The Totragonal	田村脩蔵	J. Phys. Soc. Japan 33 p. 574 ('72)
Temperature Dependences of Positron Lifetime Specrtra in Al_2O_3, KI, Si and GaAs Single Crystals	野口正安・千葉利信 三橋武文・津田惟雄	J. Phys. Soc. Japan 33 p. 572 ('72)
イオウとヒ素の逐次分析法	大庭茂樹・上野精一	分析化学 21 8 p. 1084('72)
ZrO_2の相転移(Ⅰ)	小野　晃・藤木良規	鉱物学雑誌 10 6 p. 399 ('72)
ZrO_2相転移(Ⅱ)	小野　晃・藤木良規	鉱物学雑誌 10 6 p. 409 ('72)
Growth Process of Baddeleyite(ZrO_2) in PbF_2 Flux	藤木良規・鈴木淑夫	Mineral. J. 6 6 pp. 477 ('72)
Prepation and Surface Observation of Berndtite (SnS_2) Single Crystals	藤木良規・石沢芳夫	Mineral. J. 6 6 pp. 498 ('72)
Anhydrous Synthesis of Greigite, Fe_3S_4	中沢弘基・坂口幸助	Mineral. J. 6 6 pp. 458 ('72)
A New Type Polytype of Silicon Carbide, 45R, and its Structure Analysis According to a Simple Assumption Newly Introduced	井上善三郎・猪股吉三 田中広吉	Mineral. J. 6 6 pp. 489 (72)
Electron Spin Resonance of Cr^{5+} in Pnenacite (Be_2SiO_4) Single Crystals	月岡正至・山本昭二 小島弘直	J. Phys. Soi. Japan 33 3 p. 681 ('72)
Infrared Absorption Spectra and Cation Distribution in $(Mn, Fe)_3O_4$	石井紀彦・中平光興 山中高光	Solid State Comm. 11 pp. 209 ('72)
A Theory for a Self-Trapped Antiferromagnetic Polaron at T=OK	梅原雅捷・糟谷忠雄	Phys. Soc. Japan 33 3 ('72)
Notiz zur Elektronenbeugungsanalyse einer Substanz mit Schichtgitlerstruktur	山口成人	Z. Anal. Chemi. 261 p. 30 ('72)
Electrochemical Synthesis of Ferrmagnetic Fe_3S_4	山口成人・毛利尚彦	J. Electrochemi. Soc. 119 8 ('72)
Zur elektrischen Anisotropie des Eisensulfids Greigite	山口成人・和田弘昭	Z. Phys. Chemi. Leipzig 250 p. 149 ('72)
as Seed for Crystal Growth of Pyrrhotite	山口成人・和田弘昭	J. Crys. Crowth 15 p. 153 ('72)
カルコゲンガラスの科学と工学における進歩	長谷川泰	セラミックス 7 10 p. 757 ('72)
多結晶体における粒形および気孔のモデル	下平高次郎	耐火物 24 177 p. 447
Electron State in TiO Studied by Measurement of Compton Profile and Scattering Factors	島津正司・寺崎　治 渡辺伝次郎・深町共栄 細谷資明	Phys. Leffers 40A 5 p. 357 ('72)
Oxygen Vacancise in the Perovskite-type Ferriles. ll. Mössbauer Effect in The $SrFeO_{25}$-$LaFeO_3$ Solid-solution System	山村　博・桐山良一	Bull. Chem. Soc. Japan 45 9 pp. 2702 ('72)

※ 口　　頭

題　　目	発　表　者	学　会　等	発表日
ダイヤモンドの熱エッチング	小松　啓	日本物理学会（北海道）	9月28日
SiC単結晶の合成と物性	猪股吉三	電気化学会（東京）	10月4日
酸化物中の陽電子消滅（角相関）	千葉利信・三橋武文 津田惟雄	日本物理学会（広島）	10月10日
陽電子の寿命:V_2C_3	野口正安・君塚　昇 千葉利信・津田惟雄	日本物理学会（広島）	10月10日
陽電子の寿命:硫化物	野口正安・千葉利信 岸本安弘・石沢芳夫 津田惟雄	日本物理学会（広島）	10月10日
硫化第1銅の電子伝導とイオン伝導	河合七雄・桐山良一 岡本公彦	日本化学会（名古屋）	10月11日
Metastable Tetragonal Zirconiaの生成と加熱変化	三橋武文	日本化学会（名古屋）	10月11日
Epoxy Seal型-液圧 Cellを用いた高圧，低温下のManganinの電気抵抗	田村脩蔵	日本物理学会（広島）	10月11日
硫化亜鉛中のマンガン発光中心の共鳴ラマン効果	江良　皓・葛葉　隆	日本物理学会（広島）	10月13日
無機材質ひげ結晶	瀬高信雄	日本物理学会（広島）	10月13日
Mass　3R-8型による高圧発生	藤田武敏・福長　脩 正木和男・沢本　弦 熊沢峰夫	日本化学会高圧討論会（大阪）	10月24日
分割ガードル型高圧装置の試作	福長　脩	日本化学会高圧討論会(大阪)	10月24日
ダイヤモンド合成と結晶成長	山岡信夫・大橋晴夫 福長　脩・小松　啓	日本化学会高圧討論会	10月24日
$FeTaO_4$ 高圧相転移	田村脩蔵	日本化学会（大阪）	10月25日
Test of a Large Bridman Anvil	岡井　敏・吉本次一郎	AIRAPT　（京都）	10月26日
Wettabiliy of Glass as Function of Crystal Orientation in Carbons	田賀井秀夫・木村脩七 安田栄一・田中英彦	Interna.ionale Feuertest-Kolloquium（西独）	10月26日
ダイヤモンドの熱エッチング	小松　啓	日本鉱物学会（北海道）	10月27日
V_2O_{3+x}単結晶の育成	君塚　昇・佐伯昌宣 石井紀彦・中野みつ子 中平光興	人工鉱物討論会（東京）	10月27日
VO_{2+x}単結晶の成育	君塚　昇・川田　功 佐伯昌宣・中平光興	人工鉱物討論会（東京）	10月27日
V_6O_{13}単結晶の育成	佐伯昌宣・君塚　昇 石井紀彦・川田　功 中野みつ子・一の瀬昭雄 中平光興	人工鉱物討論会（東京）	10月27日
窒化珪素（Si_3N_4）単結晶の作成	猪股吉三・井上善三郎	人工鉱物討論会（東京）	10月27日
SiCの多形ZITについて	井上善三郎・小松啓 猪股吉三	人工鉱物討論会（東京）	10月28日
ハロゲン添加マンシメンドウ鉱と関連物質の電気および磁気性質	河合七雄・桐山良一 坂根幸治	人工鉱物討論会（東京）	10月28日
天然および人工ダイヤモンドの表面構造	山岡信夫・小松　啓	人工鉱物討論会（東京）	10月28日
AlNの双晶	堀内繁雄・石井敏彦	日本鉱物学会（仙台）	10月30日
欠陥$Pb_{1-x}TiO_{3-x}$の誘電異常	高橋笠一郎・白崎信一 山村　博	粉体討論会（名古屋）	10月31日
MgOの酸素の自己拡散に及ぼすFe添加の影響（II）	白崎信一・山村　博 浜　正明・橋本栄久	粉体討論会（名古屋）	10月31日
VSL機構によるAlN単結晶の成長	石井敏彦・佐藤忠夫 岩田　稔	結晶成長国内会議（仙台）	10月31日
フラックス法によるZrO_2単結晶の育成と表面観察	藤木良規・鈴木淑夫	結晶成長国内会議（仙台）	10月31日
ダイヤモンド，成長と性質	小松　啓	結晶成長国内会議（仙台）	10月31日
バナジウム酸化物の赤外，ラマンスペクトルとV-O結合	石井紀彦・君塚　昇 佐伯昌宣・中平光興	日本化学会鹽塩化学討論会（大阪）	11月7日
ポジトロン消滅とコンプトンプロフィル	津田惟雄	物性研短期研究会(東京)	11月27日
PVCピッチの分子量測定	佐藤洋一郎・加茂睦和 神田久生・瀬高信雄	学術振興会第117委員会（長野）	11月27日
PVCピッチの昇華分画物について	加茂睦和・神田久生 佐藤洋一郎・瀬高信雄	炭素材料研究所（長野）	11月29日

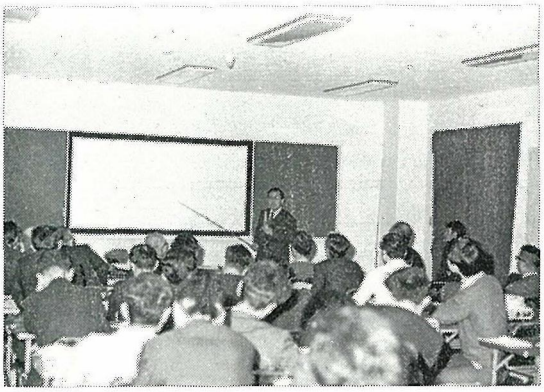
☆ MEMO ☆

第1回研究発表会開催さる

無機材質研究所は，非金属無機材質に係る超高純度材質およびそれに類する特性づけられた材質創製に関する研究を行なう研究所として，昭和41年4月設立され，創立6周年を迎えました。これに伴い，本研究所の特色の一つである「グループ研究体制」による研究も軌道にのり，炭化けい素（SiC）に関する研究，酸化ベリリウム(BeO)に関する研究および酸化バナジウム(VO_2)に関する研究の3研究グループが当初の研究目標を達成し，昭和46年度をもって編成変えをいたしました。

そこで，その研究成果の発表会が本研究所第2会議室において昭和47年12月6日（水）に開催されました。

発表は，それぞれの研究グループの総合研究官により研究報告書をもとに，各1時間30分行なわれ，この発表会には，本研究所の研究員はもとより，他の研究所，大学，民間等の研究者が多数参加した。



第1回研究発表会

運営会議

9月18日，第39回運営会議が「昭和48年度予算について」の議題で開催された。

11月6日，第40回運営会議が「再編成研究グループの研究課題について，第12研究グループの研究計画について」の議題で開催された。

研究会

窒化けい素研究会（第1回），9月11日，「結晶構造と多形の問題点について」の議題で，インド国立物理研究所長 Dr. A. R. Verma，インド，バナラス，ヒンズー大学Dr. Krishnaの両氏を招いて開催された。

ガラス状態研究会（第1回），9月14日，「液相における均質化について—東京工業大学 井上一郎教授，固体の赤外分光について—東北大学 桜井武麿教授」の議題で開催された。

窒化アルミニウム研究会（第6回），9月29日，西ドイツ，Marburg大学 Dr. Ulrich Wattenberg 氏を招き「結晶の表面ひずみX線による観察」の題で講演が行なわれた。

不定比化合物研究会（第8回），11月17日，「透過型電子顕微鏡による重い原子の観察—京都工芸大学 橋本初次郎教授」の議題で開催された。

海外出張

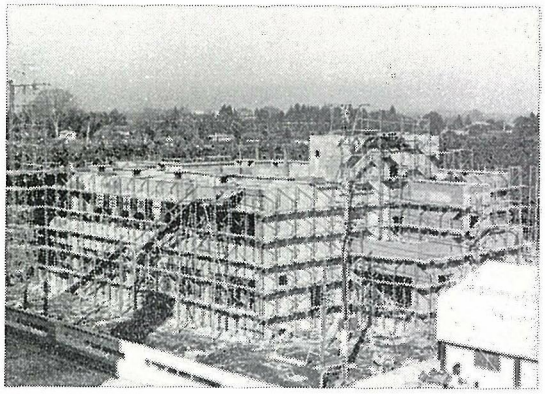
第4研究グループ主任研究官江良皓は，ルミネツセンス国際会議出席および無機材質研究に関する研究状況調査のため，昭和47年8月15日から9月4日までソビエト連邦，チエコスロバキヤおよび西ドイツへ出張した。

昭和47年度の研究施設建設状況について

今年度は，高温合成特殊実験棟，陽電子消滅特殊実験棟の二つの建物が完成する。

高温合成特殊実験棟は，電気炉など大電力を消費する研究機器を収容する。総工費約2億円で48年2月完成の予定である。建物は延面積約2,000m²，RC-2階建である

陽電子消滅特殊実験棟は，陽電子消滅装置などRIを使用する研究機器を収容する。工費約1,500万円で48年2月完成の予定である。建物は延面積約130m²RC-1階建である。写真は高温合成特殊実験棟である。



完成近い高温特殊実験棟

発行日　昭和48年1月1日　第19号
編集・発行　科学技術庁無機材質研究所
〒300-31　茨城県新治郡桜村大字倉掛
電話　029857-3351
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
KURAKAKE, SAKURA-MURA, NIIHARI-GUN, IBARAKI, 300-31, JAPAN