

# 無機材研ニュース

第38号

昭和51年4月

## 硼化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) の電子構造

室温における $\text{LaB}_6$ の電気抵抗は、 $8.9 \mu\Omega\text{cm}$ と小さい。この値は、 $\text{La}$ 金属の数分の1であり、また、ナトリウムの倍程度である。 $\text{LaB}_6$ の電気抵抗は低温になると小さくなり、例えば今まで得られた最高純度の単結晶では、液体ヘリウム温度 ( $-269^\circ\text{C}$ ) になると室温における値の約  $1/740$  に減少する。一方、ホール効果の測定から得られたホール係数 (負) はほとんど温度に依存せず  $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{coul}$  の値を示す。ホール係数から求めた $\text{LaB}_6$ の電子密度は  $1.4 \times 10^{22}/\text{cm}^3$  となり、これは銅及びナトリウムの電子密度のおおの  $1/6$  及び  $1/2$  に相当している。電子の動きやすさの目安となる「易動度」 $\mu$  はホール係数を電気抵抗で割ることにより求められるが、 $\text{LaB}_6$ の伝導電子の液体ヘリウム温度における易動度は  $37,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  と比較的大きい。 $\text{LaB}_6$ の電子易動度が大きいということは、結晶の高純度化が進んだ結果であり、且つ以下に説明するようなドハース・ファンアルフェン効果の観測にもつながっているのである。

$\text{LaB}_6$  のような易動度の大きい物質では、伝導帯の電子は、磁場中で多彩な性質を示すことが知られている。伝導電子は磁場をかけることにより、磁場方向を中心にして回転運動をするが、フォノンあるいは不純物等により散乱を受けずに1回以上の回転を行えば、伝導電子に起因する物理的性質は質的に異なったものとなる。すなわち電子のサイクロトロン周波数を  $\omega_c (=eH/m^*c)$ 、緩和時間を  $\tau$  とすると上の条件は  $\omega_c \tau > 1$  となる。これは書替えると  $\omega_c \tau = \mu H > 1$  となり、易動度の大きい電子で実現可能となる。更に実際上は、極低温・強磁場の外的条件も必要である。 $\text{LaB}_6$ は、磁場強度が  $60000$  エールズ・テッド、試料温度が  $-269^\circ\text{C}$  の実験条件下では  $\omega_c \tau = 19.5$  となり、上の条件を満たしている。

高伝導性物質の電子構造、特にフェルミエネルギーにおける電子構造を決定するのに有効な実験手段として、

ドハース・ファンアルフェン効果 (DHVA効果) がある。これはフェルミエネルギーでの電子構造を三次元的に決定する方法であり、電子の等エネルギー面を運動量空間で記述した、いわゆるフェルミ面と呼ばれる概念を用いて電子構造を表現する。OHVA効果は、伝導電子の反磁性が極低温・強磁場の実験条件下において、磁場強度とともに振動する振動現象であり、観測条件は  $\omega_c \tau > 1$  である。実験的には液体ヘリウム温度において、帯磁率の磁場依存性を調べることになる。帯磁率の振動周期  $P$  は、隣合った振動ピークにおける磁場強度を  $H_i, H_{i+1}$  とすれば、 $P = 1/H_i - 1/H_{i+1}$  で与えられる。一方、磁場方向に垂直なフェルミ面の最大あるいは最小断面積を  $S$  とすれば、振動周期  $P$  は  $P = 4\pi^2 e / chS$  という関係にある。かくして、単結晶を用いてDHVA振動の振動周期の角度依存性を調べることにより、フェルミ面の形状・大きさを決定することができる。

$\text{LaB}_6$ の結晶構造の特徴は、図1に示すようにB原子の八面体 ( $\text{B}_6$ ) が単純立方格子の骨組構造をつくることにある。また、その比較的大きいあき間を  $\text{La}$  イオンが

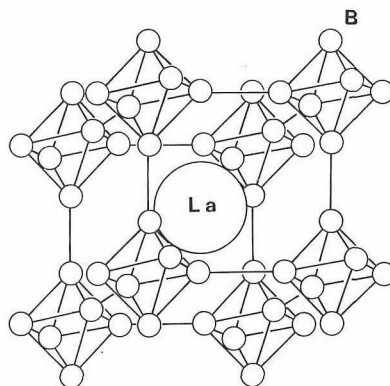


図1  $\text{LaB}_6$  の結晶構造

占めている。B格子の共有結合は強く、固体の凝集力の大きな部分を占めていると考えられる。融点(2,400℃)と硬度(WCと同程度)が著しく高いということは、このような構造上の特徴を反映している。

図2は、磁場を〔110〕方向にかけたときのDHVA振動である。その振動振幅は他の物質に比較して非常に大きい。試料温度が-272℃では約25000エルステッド以上の磁場でDHVA振動を観測することができる。この目的のためには超伝導マグネットが最適であり、本実験では最高発生磁場 60000エルステッドのマグネットを使用している。帯磁率測定には交流法(磁場変調法)を採用している。磁場変調周波数は 400Hzである。

DHVA振動周期の逆数すなわちDHVA振動数の角度依存性を(010), (110)の各面内で測定した結果を図3に示す。DHVA振動数はフェルミ面の断面積に比例しており、したがって図3はフェルミ面断面積の角度変化に対応するものである。 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  ブランチは、(010)及び(110)面内のほとんどの角度方向で振動が観測され、

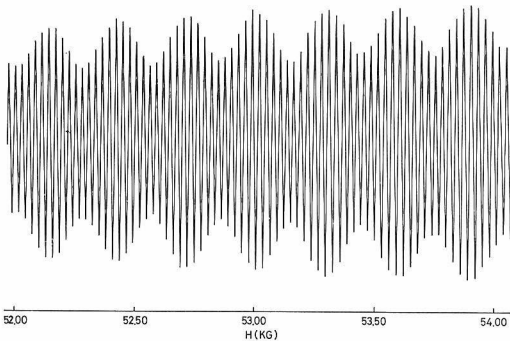


図2 LaB<sub>6</sub>のドハース・ファンアルフェン振動。磁場方向は〔110〕。

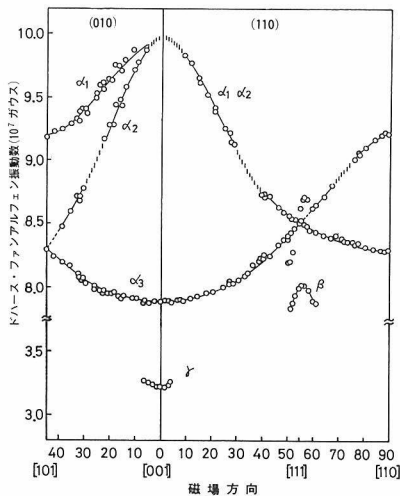


図3 ドハース・ファンアルフェン振動数の角度変化。縦線の角度領域で振動は消滅する。

LaB<sub>6</sub>の主なるフェルミ面( $\alpha$ フェルミ面)に起因していると推定できる。図3から $\alpha$ フェルミ面の異方性はせいぜい20%程度であり、また、その数は3の整数倍であることが分る。 $\alpha$ ブランチの最大の特徴は、DHVA振動がある限られた角度領域で消滅することである。この角度領域は図3に縦線で示されている。このような振動消滅は物理的意味を持っており、これを $\alpha$ フェルミ面の多重連結性に起因させることができる。すなわち隣合った $\alpha$ フェルミ面は接合していると考えられる。実際、 $\alpha$ フェルミ面の大きさ及び対称性を考慮すると接合してもよさそうである。このように考えるとLaB<sub>6</sub>のフェルミ面が出来上がる。図4は、LaB<sub>6</sub>フェルミ面の卵モデルである。隣合った卵はほぼ〔110〕方向で連なっている。卵の長軸の方向が〔001〕である。 $\alpha$ ブランチの振動数は1個の卵の断面積(磁場方向に垂直な最大値)に比例している。卵の表面では電子のエネルギーは等しい。フェルミ面は運動量空間での記述であるので、卵の長軸の方向では電子の運動量大きいことを示している。

上記のような多重連結フェルミ面は、 $\alpha$ ブランチ以外の振動をも説明できる。磁場を〔001〕方向にかけると図3に示した $\gamma$ ブランチに対応する振動及び図3には示されていないが $8.45 \times 10^6$ ガウスの振動数を持つ振動( $\epsilon$ ブランチ)を観測できる。これらは $\alpha$ フェルミ面により囲まれた閉じた軌道に対応し、計算値と実験値との一致は非常によい。磁場を〔110〕方向にかけた際には面積の小さな $5.25 \times 10^6$ ガウスの振動( $\delta$ ブランチ)を観測しているが、これも $\alpha$ フェルミ面で囲まれた面積に対応している。しかもこれは〔110〕方向で期待される接合部分の面積の数倍は大きいので、いわゆるネックの振動ではないことは明らかである。〔111〕近傍で観測されている $\beta$ ブランチ及び $\beta$ 振動数のほぼ1/40程度の $\zeta$ ブランチ(〔111〕方向で $2.13 \times 10^6$ ガウス)の振動も多重連結フェルミ面を考えることにより説明できる。

LaB<sub>6</sub>のフェルミ面が多重連結している新しい証拠が最近見出された。それは $10^8$ ガウスのオーダーの振動数

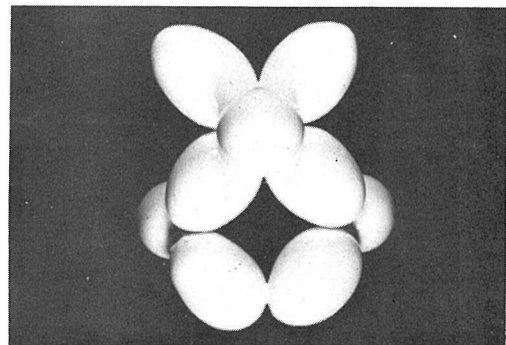


図4 〔110〕方向から見たLaB<sub>6</sub>のフェルミ面モデル

を持った振動を、 $(\bar{1}10)$ 面内の $19\sim 36^\circ$ の範囲で観測したことである。この振動数に対応するフェルミ面の面積は $\alpha$ フェルミ面(卵フェルミ面)の最大断面積より大きい。このことは電子の軌道が接合部を通して2個の $\alpha$ フェルミ面にまたがっていることを意味している。DHVA振動数から導いたフェルミ面の断面積とフェルミ面モデルから計算された断面積とは1%以内で一致しており、 $\text{LaB}_6$ フェルミ面モデルの正しさを実証している。

以上のようにDHVA効果の観測により、 $\text{LaB}_6$ のフェルミ面を実験的に決定することができたが、このことはまた電子構造の計算にとっても貴重なものとなろう。すなわち電子構造の計算結果が特にフェルミエネルギー近傍における電子構造が正しいかどうかは直接的にDHVA効果から得られたフェルミ面と比較できるからである。次に $\text{LaB}_6$ フェルミ面の形状と大きさから言える二、三の点について簡単にふれる。(1) $\text{LaB}_6$ のフェルミ面が多重連結性を示すことは伝導電子が自由電子モデルから掛け離れていることを意味する。伝導電子はLaの5dの性格を強く帯びているのであろう。(2)フェルミ面の体積よ

り伝導電子密度を計算すると $1.39 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ となる。これは丁度 $\text{LaB}_6$ 分子当り1個の伝導電子に対応する。

(3) $\text{LaB}_6$ の反射率の測定及び伝導電子密度の値から得られた光学質量は $0.3m_0$ ( $m_0$ は電子の静止質量)となる。一方、フェルミ面の平均的な大きさ( $5.7 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$ )を用いて、単純なモデルでフェルミエネルギーを求めると約4 eVとなり、伝導帯はかなり広がっていることが分る。

$\text{LaB}_6$ のDHVA効果を観測出来たことは、 $\text{LaB}_6$ の純度が上がったことによるものであることは上記のとおりである。言い替えば、DHVA効果の観測は、その物質が高純度物質であることの物理的証明となる。DHVA効果は1930年代にBiで発見されて以来、長い年月にわたって研究されてきたが、対象は主に金属元素に限られていた。これは、化合物では電子構造的にDHVA効果の観測が困難であろうと考えられたからである。しかし、 $\text{ReO}_3$ や $\text{RuO}_2$ 等でも観測されていることを考えると、高伝導性化合物ではもっと一般的に観測されてよさそうである。現状は物質の高純度化と相まって一つの突破口を切り開きつつあるということであろう。

## 昭和51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新しい材質の創製を効率的に推進するため、昭和51年度においては、既15研究グループが下記の研究を行うこととなった。

### 第1研究グループ (酸化マグネシウム： $\text{MgO}$ )

- (1) 焼結に関する研究
- (2) 酸素の拡散に関する研究
- (3) 粉末の表面に関する研究
- (4) クリープ及び加圧焼結に関する研究
- (5) 遷移元素酸化物との反応に関する研究

### 第2研究グループ (複合バナジウム硫化物： $\text{MV}_2\text{S}_4$ )

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 化学輸送法による結晶育成に関する研究
- (3) 結晶化学的性質に関する研究

### 第3研究グループ (窒化けい素： $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

- (1) 気相反応法による合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 窒化物薄膜の育成とその物性の測定に関する研究
- (4) 結晶構造及び多形に関する研究
- (5) 高温特性に関する研究

### 第4研究グループ (酸化アルミニウム： $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

- (1) 合成法に関する研究
- (2) アルミナの化学的性質に関する研究
- (3) 固体反応に関する研究
- (4) アルミナ結晶の電磁特性に関する研究
- (5) 研摩材としてのアルミナに関する研究
- (6) 太陽光線吸収板としてのアルマイトに関する研究
- (7) 歯科用セラミックスとしてのアルミナに関する研究

### 第5研究グループ (ペロプスカイト型化合物： $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) 物性に関する研究
- (3) 高圧力下での合成に関する研究

### 第6研究グループ (窒化ほう素： $\text{BN}$ )

- (1) 合成及び単結晶の育成に関する研究
- (2) 高圧力下のBN合成及び焼結に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) 光物性に関する研究

### 第7研究グループ (酸化チタン： $\text{TiO}_2$ )

- (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) 高压下における単結晶の合成及び焼結に関する研究
- (2) 表面化学に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) 超高压力技術に関する研究

第9研究グループ (アルミノ珪酸塩ガラス：RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass)

- (1) ガラス形成過程に関する研究
- (2) ガラス状態に関する研究
- (3) ガラス構造に関する研究
- (4) ガラスの耐アルカリ性に関する研究

第10研究グループ (複合ビスマス酸化物：Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・RmOn)

- (1) イオン置換による合成に関する研究
- (2) 結晶育成及び固相-液相平衡に関する研究
- (3) 融体構造のX線散乱測定に関する研究
- (4) 結晶構造及び相転移に関する研究
- (5) 表面化学に関する研究

第11研究グループ (酸化けい素：SiO<sub>2</sub>)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 相転移に関する研究
- (3) 欠陥構造に関する研究
- (4) 無定形シリカの構造に関する研究

第12研究グループ (硼化ランタン：LaB<sub>6</sub>)

- (1) 合成に関する研究

(2) 単結晶育成に関する研究

(3) 分析に関する研究

(4) 格子不整に関する研究

(5) 物性に関する研究

(6) 固体表面と電子放射に関する研究

第13研究グループ (イットリウムガーネット：Y<sub>3</sub>X<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 結晶成長機構に関する研究
- (3) キャラクタリゼーションに関する研究
- (4) 物性に関する研究

第14研究グループ (酸化レニウム：ReO<sub>3</sub>)

- (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
- (3) 界面物性及び触媒に関する研究
- (4) キャラクタリゼーションに関する研究
- (5) 力学に関する研究
- (6) 電気的、磁気的性質に関する研究
- (7) 結合電子の電子状態に関する研究

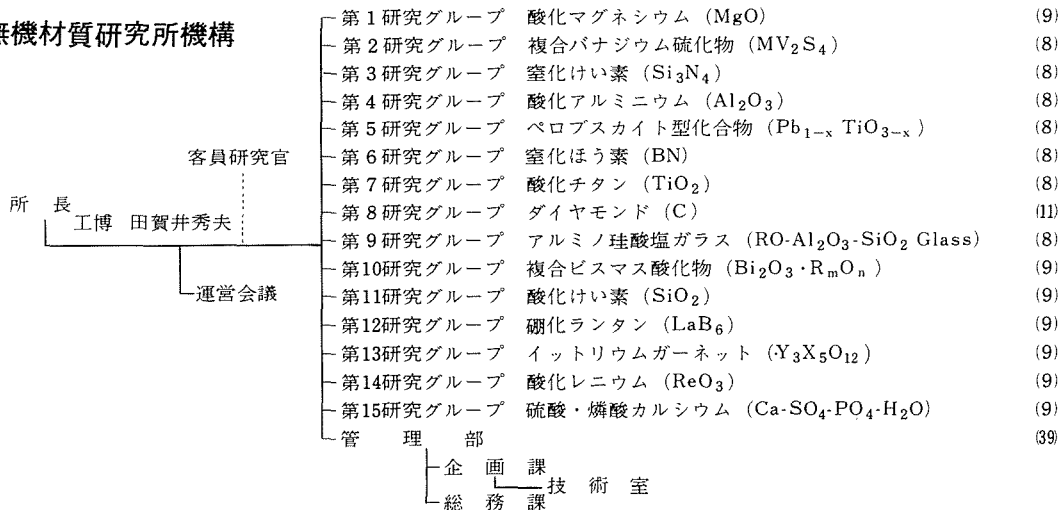
第15研究グループ (硫酸・燐酸カルシウム：Ca-SO<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O)

- (1) 合成法に関する研究
- (2) 化学的性質に関する研究
- (3) 物性に関する研究

予 算 11億3,614万円

定 員 170名 (内研究職 110名)

無機材質研究所機構

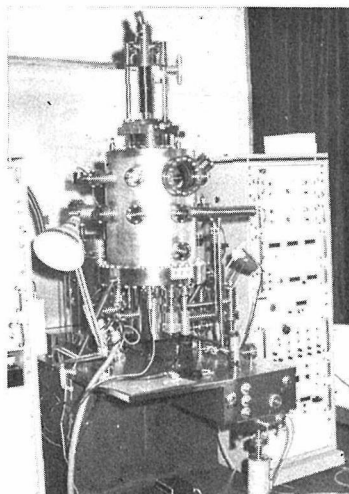


# 新しく設置された光電子分光装置

X線や紫外線を物質に照射したとき飛び出してくる電子（光電子）の運動エネルギー分布を測定し、物質の内部や表面の電子状態を調べる光電子分光法は近年めざましい発展をとげ種々の分野において興味ある情報を提供しつつある。昨年当研究所にも光電子分光装置を設置することが決定し、委員会を置いて検討した結果、Vacuum Generators 社（英国）のADES 400 が選定され、このたび設置完了の運びとなった。

本装置の最大の特長は、通常の光電子分光装置とは異なり回転可能な電子分光器を有していることにあり、したがって光電子の運動エネルギー分布を試料に対して種々の方向で測定することが可能である。つまり、光電子放出及びそれに伴う種々の現象の方向依存性を測定することができる。また、試料として単結晶を用いるとエネルギー帯構造（分散関係）や表面に吸着された原子や分子の結合の方向性などについて調べることができる。本装置の特長を更に挙げれば、基本真空度として  $5 \times 10^{-11}$  Torr の超高真空を実現しうること、X線及び紫外線光源が同時に装着されていることなどである。

当研究所は、本装置を用いて種々の無機材質のエネルギー帯構造及び表面に吸着された原子や分子の電子状態の研究等を効果的に推進する。



光電子分光装置

## — 外部発表 —

### ※ 投稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Die Kristallstruktur von $\text{YbFe}_2\text{O}_4$	加藤 克夫・川田 功 君塚 昇・桂 敬	Z. Kristallogr. 141 314 (1975)
Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride	加藤 克夫・井上善三郎 木島 弼倫・川田 功 田中 広吉・山根 典子	J. Am. Ceram. Soc. 58 3-4 90 (1975)
Adducts of Bis(hexafluoroacetylacetonato)metal(II) with Uni- and Bidentate Nitrogenous Bases	泉 富士夫・黒沢 亮子 川本 博・赤岩 英夫	Bull. Chem. Soc. Japan 48 11 3188 (1975)
The Valence Band Structure of Metal Hexaborides : an ESCA Study of $\text{CaB}_6$ and $\text{YB}_6$	青野 正和・河合 七雄 河野 省三・奥沢 誠 佐川 敬・竹花 洋一	J. Phys. Chem. Solid. 37 215 (1976)
A Structural Defect of Natural Magnetite Observed in an Electron Microscope Lattice Image	堀内 繁雄・松井 良夫 加藤 克夫・永田 文男	Japan. J. Appl. Phys. 14 11 1837 (1975)
$\text{MgO}$ の焼結にたいする $\text{CaO}$ の効果	高宮 陽一・福田 隆生 今井 秀喜・田賀井秀夫	窯業協会誌 84 1 9 (1976)
非平衡欠陥を含む $\text{LaFeO}_3$ の磁性	山村 博・大島 弘蔵 白崎 信一・高橋紘一郎 福長 脩・掛川 一幸	窯業協会誌 84 1 1 (1976)
Oxidation of $\alpha$ - and $\beta$ -Silicon Nitride	三友 護・J. H. Sharp	窯業協会誌 84 1 33 (1976)
不純物酸素量の少ない $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の合成	木島 弼倫・田中 広吉 瀬高 信雄	窯業協会誌 84 1 14 (1976)
光学的表面観察・測定技術	小松 啓	応用物理 44 12 1279 (1975)
Electrical Properties of $\text{V}_5\text{S}_8$ Single Crystals	野崎 浩司・石沢 芳夫 佐伯 昌宣・中平 光興 君塚 昇・桂 敬	Phys. Lett. 54A 1 29 (1975)
The Standard Free Energy of Formation of $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ , $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ , $\text{YbFeO}_3$ , and $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ at 1200°C		J. Solid State Chem. 15 2 151 (1975)



Nearly Hydrogenic Energy—Levels of Wannier Excitons in Anisotropic Crystals. ふく射透過性物質の熱伝導率測定におけるふく射伝熱の影響	葛葉 隆・江良 皓	J. Phys. Soc. Japan 40 1 134 (1976)
A Canting Spin Ordering Mechanism in Degenerate Magnetic Semiconductors Barium Disulphide	栗山 正明・片山 功蔵 田熊 良行・長谷川 泰 梅原 雅捷・糟谷 忠雄	日本機械学会論文集 41 352 2587 (1975) J. Phys. Soc. Japan 40 1 13 13 (1976)
	川田 功・加藤 克夫 山岡 信夫	Acta Cryst. B31 12 2905 (1975)

## ※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
耐火物の高温破壊強度	下平高次郎・戸室 昇	窯業基礎討論会	1月29日
触媒法によるcBNの合成	遠藤 忠・福長 脩	窯業基礎討論会	1月29日
テナールブルー (CoO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) の合成と状態図の検討	毛利 尚彦	窯業基礎討論会	1月29日
トリジマイト結晶の加熱変化	貫井 昭彦・三橋 武文 広田 和士・下平高次郎	窯業基礎討論会	1月29日
希土類添加BaTiO <sub>3</sub> の諸物性	白崎 信一・大島 弘蔵 月岡 正至・高橋紘一郎	窯業基礎討論会	1月29日
MgO—Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系の拡散と欠陥構造	山村 博・掛川 一幸 白崎 信一・松田 伸一	窯業基礎討論会	1月29日
MgO中の酸素の自己拡散およびF <sup>-</sup> の添加効果	羽田 肇・山村 博 池上 隆康・白崎 信一	窯業基礎討論会	1月29日
MgO中の酸素の自己拡散およびSiO <sub>2</sub> の添加効果	羽田 肇 羽田 肇・白崎 信一	窯業基礎討論会	1月29日
ルチルの高温熱容量	池上 隆康		
マグネシアの焼結に及ぼす炭素の効果	三橋 武文・高橋 洋一 松田 伸一・池上 隆康	窯業基礎討論会 窯業基礎討論会	1月30日 1月30日
<sup>57</sup> FeをドーブしたSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> のメスパウワー効果	白崎 信一 山村 博・木島 弑倫	窯業基礎討論会	1月30日
マグネシアの焼結およびフッ素の効果	白崎 信一・猪股 吉三		
MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の磁気特性	池上 隆康・松田 伸一 大島 弘蔵・山村 博	窯業基礎討論会 窯業基礎討論会	1月30日 1月30日
固体の欠陥構造と自己拡散	白崎 信一 白崎 信一	固体の焼結と拡散に関する総合研究集会	2月6日

## ★ M E M O ★

### 運 営 会 議

1月19日、第58回運営会議が「昭和51年度予算について」の議題で開催された。

3月1日、第59回運営会議が「昭和51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12日～4月18日）に伴い当研究所は、4月16日（金）、午前10時から午後4時まで所内を一

般に公開並びに講演等の行事を行います。なお、当日は常磐線土浦駅より路線バス及び送迎用マイクロバスの便があります。更に4月17日（土）、東京学芸大学広井教授を招いて、小学校高学年を対象とした風上げ教室を当研究所において開催いたします。

### 来 訪

3月4日、韓国科学技術処 政策計画局総合企画官室 課長 Mr. Jung-Man Suh が来訪して所内を見学した。

発 行 日 昭和51年4月1日 第38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