

無機材研ニュース

第148号

平成6年11月

就任のご挨拶

所長 猪股 吉三



この度、藤木良規前所長の後任として、所長の職を拝命致しました。就任に当たり一言ご挨拶申し上げます。

当所は、「無機材料が、将来、先端産業の重要な基盤を形成する」との確信をもたれた多くの方々のご努力により、昭和41年に誕生いたしました。

以来、基礎的な研究に重点を置き、研究者の自主性を尊重し、グループ研究のテーマに関しても概ね5年後の解散再編成を前提とした提案制を採用、個々の研究者の責務への自覚に支えられた柔軟な運営を心掛けて参りました。現在、このグループ研究は、続いて設置されたステーション（超高压）やセンター（未知物質探索、先端機能性材料研究）における研究と連携を保ちながら、良い成果をあげております。この基本方針はこれからも大事にして行きたいと考えております。一方、国立研究所が担うべき研究対象の長中期的な展開を的確に行うため

には、プロジェクト研究の導入は是非とも必要であり、グループ等で行われている経常的な研究との調和に配慮しながら将来を切り開いて行きたいと考えています。

当所は、このような取り組みで、これまでに、材料科学の視点から、無機材質研究の大きな流れに幾つかの先鞭をつけ、次第に中核的な研究機関としての機能を高め、当所に滞在する内外の研究者の数も次第に増えてきております。これからも様々な機会を捉え、多くの研究機関、研究者との連携を深めるよう努力したいと存じます。

最近の科学技術会議からの提言でも指摘されましたが、いま、多くの研究機関には、これまでよりも、より基礎的な領域で、大きなインパクトをもたらすような研究の展開が期待されており、当所も例外ではありません。当所はこれまでも、基礎的な研究に重点を置いてまいりましたが、この様な社会全体の動きに配慮しつつ、当所の特徴を活かし、研究環境の整備を図り、先端科学技術の基盤の形成に寄与して行きたいと考えています。

研究所の運営に関しましては、内外の有識者からの提言を尊重し、研究資金の活用や研究領域間の人材のバランス等に心掛けながら、この課題に、果敢に挑戦して行くつもりです。

最近の経済活動の停滞から、我が国の新材料に関する研究投資も減少した、といわれますが、材料は、これからも技術の基盤としての地位をますます高めて行くことでしょう。中でも無機材質は、極めて多様性に富み、将来の夢に満ちています。当所のよき伝統を活かしながら、全職員が心を一つにして、現状の打開と今後の活動の展開に努めたいと存じます。

皆様の一層のご指導ご鞭撻をお願い申し上げます。

ダイヤモンドの光学的研究

先端機能性材料研究センター研究員 サイモン・ローソン

1. はじめに

ダイヤモンドは科学の対象としてとりあげられた初めての物質の一つであり、その多くの神秘を解き明かすことにかかわった科学者の錚々たる顔ぶれは圧巻である。ニュートン、アインシュタイン、ラマン、ブラッグ親子などの名前が連なっている。このような科学的意味での特異な魅力はダイヤモンドが共有結合性結晶の原型であるということからきている。その基本構造と化学は理論的研究の理想的な対象である。

宝石として他の追随をゆるさぬ地位をしめるダイヤモンドの輝き、また多くの抜きん出た性質、すなわち極めて高い硬度、熱伝導度、音速、極めて低い比熱、広い波長域での透明性、化学薬品に対する耐食性は、いずれも二つの特徴に起因している。すなわち、炭素原子が比較的小さな原子であることと、ダイヤモンド格子中で強い結合を形成していることである。この特徴はまた、不純物が格子に入るためには大きさの制約があり、大きな結合エネルギーにうちかつ必要があることを意味する。他の天然結晶に比較し、結晶に取り込まれる不純物の種類が少ないのはこのためである。

現在ダイヤモンドの格子と結合をつくることが知られている不純物は窒素、ニッケル、水素、シリコンのみである。しかし、この比較的少ない不純物と放射線損傷による欠陥、例えば空孔や格子間炭素、との組み合わせにより70以上の異なった、格子振動モードと結合した吸収あるいは発光帯が生じる。

これら原子サイズの不純物（いわゆる「点欠陥」）の制御がダイヤモンド研究における中心的課題である。なぜならば、これらの不純物が光透過率、電気伝導度、熱伝導度などを支配するからである。

わずかな濃度の不純物が性質に大きな影響を与え得る。例えば、100,000個に1個の炭素原子が（例えば電子線照射によって）欠けると、本来無色であった結晶が濃い緑色を示すようになる。これは中性空孔が赤の波長領域に吸収をもつためである。天然ダイヤモンドは ^{12}C を98.9%、 ^{13}C を1.1%含んでいるが、ジェネラル・エレクトリック社は同位体比率を変え、 ^{12}C を99.9%にすることによって、熱伝導度が50%増加することを示した。

このような不純物の同定は、次の段階でその制御につながるものであり、ダイヤモンド研究で重要な位置をしめている。ここでは、無機材質研究所で行われた研究、あるいは共同で行われた研究を中心に、光学的なキャラクタリゼーションの手法について述べる。

2. 不純物のキャラクタリゼーション

前項で述べたように6種の化学的不純物が70以上の異なったバイブロニックなスペクトルを与える。このような多様な変化はこれらの欠陥が異なった構造をとるためである。（例えば、1700°Cで熱処理すると、孤立して分散した窒素は移動して、ペアあるいはより多数の窒素が集まり凝集中心を形成し、また700°Cで熱処理すると空孔が窒素中心に向かって移動する）。このように、欠陥の化学種を決定すると共に原子の空間的配置を決定することが要求される。

電子スピン共鳴（ESR）はこのような目的に非常に有用な手法であるが、欠陥中心がESR不活性な場合（すなわち不対電子を持たない場合）には、光吸収、発光測定に依存することになる。点欠陥の化学種と対称性を決定する方法に入るまえに、典型的な点欠陥の吸収スペクトルのもつ特徴について述べる。

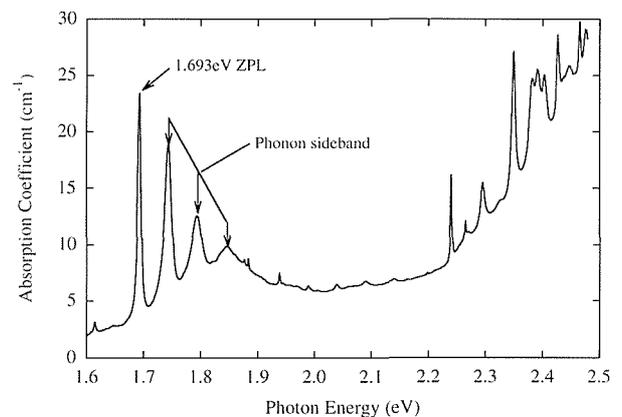


図1 高圧合成ダイヤモンド中の窒素—ニッケル中心による吸収スペクトル

図1の1.693eVにある鋭い吸収線はニッケル—窒素凝集中心の基底状態から第1励起状態への電子遷移によるものである。この純粋な電子遷移による吸収はゼロ・フォノン線（ZPL）と呼ばれる。より高いエネルギー側にある幅の広い吸収線は欠陥と結晶格子の相互作用由来のもので、この系の「バイブロニック・サイドバンド（vibronic sideband）」（“VIBRational+electRONIC”の意）と総称される。この励起過程では電子軌道の遷移と共に、最近接原子の振動が誘起され、振動エネルギーは主として欠陥の対称性と質量に依存する。欠陥と格子原子を結ぶ力の定数が母体の結晶格子を構成する原

子間の定数より小さい場合、あるいは欠陥の質量が母体結晶を構成する原子より重い場合には振動量子（フォノン）のエネルギーは母体格子に許される最高値

(165.5meV 、 1332cm^{-1})よりも低く、この振動は結晶格子を伝搬することができる。しかし、力の定数が大きい場合（格子間型不純物はしばしば見いだされる）あるいは質量が小さい場合には許容値よりも大きなエネルギーをもつ振動モードが生じ、欠陥からあまり遠くへ伝搬することができず、ZPLと同様な鋭い吸収線を与える。これらの、いわゆる「局在振動モード」は、後に示すように、欠陥の化学種を決定する際に利用される。フォノンのエネルギーはZPLのエネルギーから、それぞれの吸収線のエネルギーを差し引くことによって求められる。発光では、サイドバンドはZPLよりも低エネルギー側に現れる。

点欠陥の対称性は、一軸性の応力あるいは磁場（ゼーマン分裂）の下でのZPLの挙動から決定することができる。化学種は特定不純物を同位体で置換し、これによって生じる局在振動の振動数変化を解析することによって決定できる。

1) 一軸性応力下での測定

通常、応力は結晶軸 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向にかけられ、これら一軸性応力にたいするZPLの応答に注目する。欠陥は結晶格子中で配向をもつために、吸収あるいは発光は異方性を示し、その対称性は欠陥構造の対称性によって一義的に決定される。欠陥が n 回の対称性をもつ対称軸をもつ場合、結晶中に $12/n$ 本の等価な対称軸で表される欠陥が存在し得る。一軸性の応力を加えることにより、加圧軸と対称軸のなす角度の違いによって異なった影響を受け、異方性が顕在化する。すなわち一軸性の応力によってエネルギー縮退が解け、ZPLは対称軸と応力軸のなす角度に応じて分裂する。これら分裂したピークの偏光特性、強度、エネルギー間隔の変化を調べ、群論を適用することによって欠陥の対称性を決定することができる。ダイヤモンドの場合、成長過程で取り込まれた不純物は四面体構造あるいは三方晶系といった比較的高い対称性を示すことが多く、一方熱処理は欠陥の凝縮をうながし、対称性を低下させ、この結果斜方晶系あるいは単斜晶系の対称性をとることが多い。

2) 同位体シフト

不純物の質量変化は振動エネルギーの変化をもたらす（質量変化は電子エネルギーにも変化をもたらすが、この扱いはずっと複雑で、かつわずかな変化しか与えない

のでここでは取り扱わない）。局在振動モードについては質量の変化に伴う振動数の変化は簡単な式 $E_1/E_2 = \sqrt{\mu_2/\mu_1}$ で表される。ここで μ_x は欠陥中の不純物同位体の換算質量を表す。

このような原理で、例えば同位体 ^{15}N あるいは ^{13}C から成るダイヤモンドの局在モードの振動数変化を測定することにより、欠陥が窒素あるいは炭素に関連したものであることを決定できる、すなわち欠陥の化学種を決定できることになる。このような手法により、当所の神田博士によって合成された ^{15}N あるいは ^{13}C から成るダイヤモンドを用いて窒素あるいは炭素に関連した多くの欠陥の化学種を決定することができた。

3) 最近の研究

最近の当所における研究で、ニッケルを含んだ高压合成ダイヤモンドを熱処理することにより多くの吸収線が現れることが示された。この処理によってダイヤモンドは美しい黄金色に変化する。種々の触媒—溶媒から合成されたダイヤモンドの欠陥構造を詳細に検討し、また熱処理過程でおきる窒素不純物の凝集状態の変化を調べ、この数多くの吸収線がニッケル—窒素の複合欠陥であることを提唱した。最近のロシアで得られたESRの結果はわれわれの提案した構造を支持している。また、ニッケルに起因すると考えられる新しい発光帯を見いだした。さらに、ほう素をドーブした気相合成あるいは高压合成ダイヤモンドに紫外部で新しいカソードルミネッセンスが見いだされ、ほう素に起因するものであることが示された。現在渡邊、関田両博士と共同で行っている研究では、空孔センターの種々の荷電状態間の電荷移動に起因すると考えられる吸収スペクトル形状の光励起に伴う変化を調べている。今後の進展によって、窒素欠陥の正に荷電した状態が存在すること（通常は中性）を初めて立証できることを期待している。

3. おわりに

最後に、無機材質研究所の研究者、管理部職員の皆様のご親切、日常のいろいろな事柄についてのご援助など、私の滞在を楽しく、本当に実り多いものにして下さったことに感謝の意を表します。ダイヤモンドグループでの議論から、私はダイヤモンド合成について多くを学び、当所での研究活動は私にとってたいへん有益なものでした。無機材質研究所から得た知識の方が、私と与えることができたものより多かったことは少し残念に思いますが、いつの日か、私を援助して下さいました皆様にお役にたてるようになることを願っています。

二段式軽ガス銃衝撃圧縮合成装置

超高压カステーション主任研究官 関根 利守

1. はじめに

衝撃圧縮は熱力学的にエントロピー増加を伴う断熱圧縮であるため、化学合成場としてユニークな動的状態をごく短時間実現させる。この状態は流体力学的な圧力を発生し、しかも材料の強度を遙かに越えた圧力発生が可能な点で静的圧力と原理的に異なる。従って、比較的多量の試料に対して高压処理が可能である点、比較的容易に10GPa以上の圧力を利用できる点、圧力と温度を同時に加えられる点、圧縮状態からの解放過程は断熱膨張で急速急冷が可能である点、高压処理時間に制限がある点などの特徴がある。表1には、静的圧縮及び動的圧縮による超高压の発生法についてまとめてある。

このような衝撃圧縮法を物質合成のための化学合成法として有効にかつ適切に利用するための基礎を確立するのが本装置導入の目的である。1985年に導入された一段式火薬銃では火薬燃焼高温ガスで加速し、衝突速度が約2 km/sまででその達成できる圧力は約50GPaに相当する。衝撃圧縮の特徴の一つである強力な圧力波を利用すると言う観点からは、ダイヤモンドなどの合成は可能なものの、もの足りない圧力領域に限定されている。100GPaを越える強力な数cm程度の平面衝撃波を固体中に発生するためには、比較的重い飛翔体（弾丸）をより高速まで加速できる二段式軽ガス銃の利用法が有利である。国内に

表1 超高压力の発生法

静的圧縮法（準静的を含む）

ガス圧、液体圧、固体圧

動的圧縮法

(1) 衝撃圧縮

1-1 爆薬法

1-2 衝突法

爆轟ガス

火薬燃焼ガス

高压ガス（不活性ガス）

二段式圧縮軽ガス

電磁力

大電流による箔爆発

レーザ照射によるアプレッション

電子ビーム照射によるアプレッション

1-3 急速加熱法

1-4 核爆発

1-5 衝撃波の干渉、回折、反射など

マッハステムなど

(2) 等エントロピー圧縮（擬等エントロピー圧縮を含む）

磁場圧縮法など

(3) 衝撃波を伴わない動的圧縮

ダイナパックなど

はヘリウムを駆動ガスとする二段式軽ガス銃が主に稼動していて、秒速4 km程度までの飛翔体速度が得られている。米国などでは駆動ガスとしてより有利な水素を使用する二段式軽ガス銃が主に使われている。国内的にも新しい物質や材料の開発、物質科学などの研究のために更に高速まで安全に加速できる大型で、水素まで駆動ガスとして使用できる二段式軽ガス銃装置が必要であり、そのために設計試作を行った。現在、試験発射中である。本稿はその二段式軽ガス銃（NIRIM 2ST-1）の概要の紹介である。

2. 仕様と作動原理

図1は二段式軽ガス銃の外観写真である。表2には各部の大きさ及び性能が一段式火薬銃と比較されて、まとめてある。衝撃銃法による衝撃波の特長は(1)重い飛翔体の加速で高い衝撃圧力が得られる、(2)平面性の良い衝撃波が発生し解析が容易である、(3)試料の初期状態を容易に変えられ種々の実験が可能である、(4)広範囲な衝撃条件が自由に選択できる、などである。

図2にはNIRIM 2ST-1の全体の構成図が与えられている。作動原理及び各部の役割は図3に基づいて説明しよう。火薬室は固体火薬（主として無煙火薬）を密閉容器中で燃焼させ発生する高温高压ガスに耐えられるように頑強に設計され、かつ火薬室近傍の圧縮管入口に挿入されたピストン（図3 t₀参照）をこの燃焼ガスで加速するための金属板ダイヤフラム（第一ダイヤフラム）が置かれる。このダイヤフラムの厚みでピストン加速開始時の圧力は調整される。ピストンは冷却した状態で圧縮管に挿入する。火薬室の内容積は使用火薬量によって決まり、最大1 kgの火薬量まで使用できるように設計された。ピストン重量は1～8 kgまで変えられる。圧縮管は長さ8 m、内径80 mmの肉厚円筒で最初軽ガス（水素やヘリウム）を数気圧程度まで充填し、ピストンの移動に伴い軽ガスは中央ガス溜に断熱圧縮される（図3 t₁参照）。ピストンの圧縮管移動中の速度を検出するためにピストンの前後圧力の履歴を測定し、それらの時間差から速度を算出できる。中央ガス溜は軽ガスがピストンで圧縮され発生する高温高压ガスに耐えられるよう多層構造をとり内側は自緊方式となっている。また圧縮管と発射管を連結する役割と高速で飛んでくるピストンを停止させる役割をするために内径は圧縮管の内径から発射管の内径まで円錐状に狭まっている。ピストンはその先端を円錐状に変形しながら停止する（図3 t₂参照）。また、火薬室と同様に飛翔体の加速開始圧力を高めるために金属板ダイヤフラム（第二ダイヤフラム）が発射管との接続部に設け

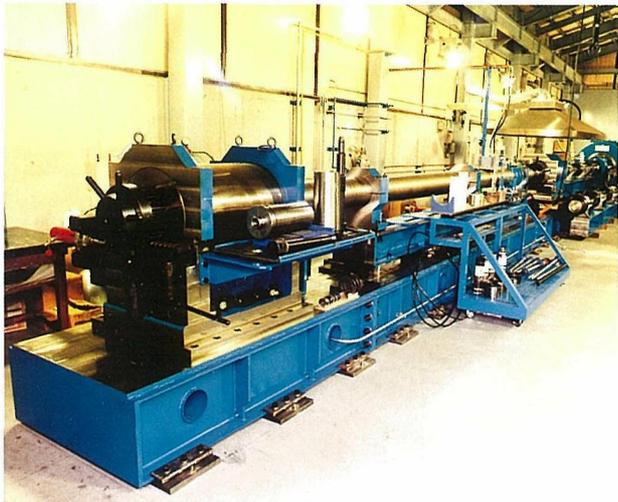


図1 二段式軽ガス銃 (NIRIM 2ST-1) の外観写真。火薬室側からチャンバー方向を見る。

表2 性能比較

	一段式火薬銃	二段式軽ガス銃
設置年	1985	1994
全長	9.2m	21.5m
最大使用火薬量	250g	1000g
発射管 長さ	5 m	7 m
口径	30mm	25mmと18mm
圧縮管 長さ		8 m
口径		80mm
飛翔体重量	40~100g	10~25g
到達衝突速度	2.1km/s	7 km/s (設計値)
到達圧力*	50GPa	300GPa
到達温度	3000°C	10000°C
持続時間	0.5~4 μ秒	0.2~2 μ秒
圧力場容積	1 cm ³	0.5cm ³

*銅と銅との衝突による圧力値

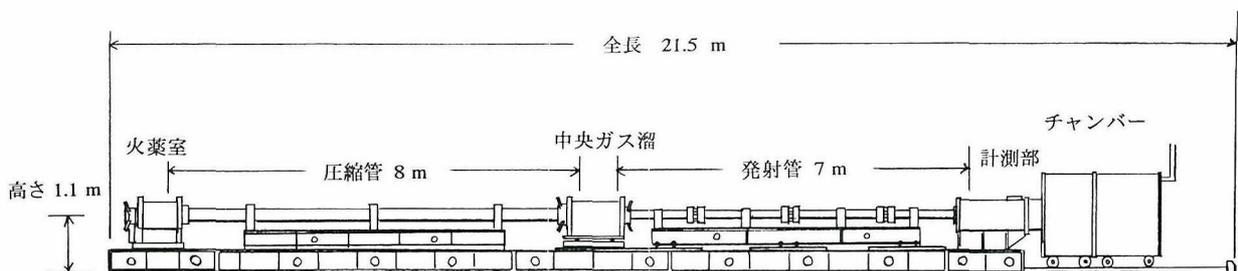


図2 二段式軽ガス銃 (NIRIM 2ST-1) の全体図

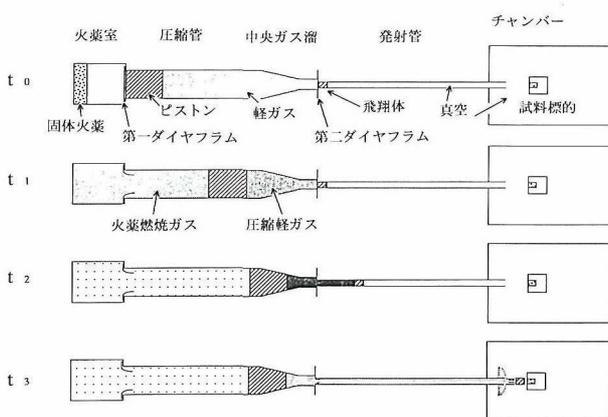


図3 二段式軽ガス銃の作動原理の説明図

られる。最も高圧力の作用する中央ガス溜と発射管の接続部及び最初の発射管同志の接続部にはOリングと組み合わせられた金属シールが使われている。発射管は飛翔体を最終的に高速まで加速するために長さ7 m、内径25mmと18mmの2本を有し、互いに交換できる構造になっている。

それぞれ4本つなぎで先端部は試料チャンバー内の計測部に突き出している。その計測部では発射管出口から飛翔体は射出し自由飛行に移る (図3 t₃参照)。試料ターゲットに衝突するまでの間に飛翔体の速度と姿勢を検出し、更に試料のその場観察用のトリガー信号を発する。計測部には観測用の種々の窓がある。飛翔体速度は連続X線ビームを飛翔体が切断する信号を測定することによって算出し、姿勢は35n秒間X線をフラッシュさせることによる投影写真で検出する。試料室チャンバーは最初圧縮管中に充填してあった軽ガスがチャンバー内に移動しても内圧が陰圧になるよう充分大きな内容積をもつ。約4000リットルである。発射前には発射管及び試料チャンバーは0.1トル程度まで真空引きする。

3. 水素ガスの使用

現在はまだ試験発射中で軽ガスとしてヘリウムを使用しているが、ヘリウムより水素の方が分子量を小さく、音速も速いのでより高速までの加速には有利である。比熱を見ると水素の方が大きく同じ様に圧縮すると温度が上がらない分だけ損のように思われるが、実際はヘリウムを使って強く圧縮し温度を上げ過ぎると中央ガス溜の

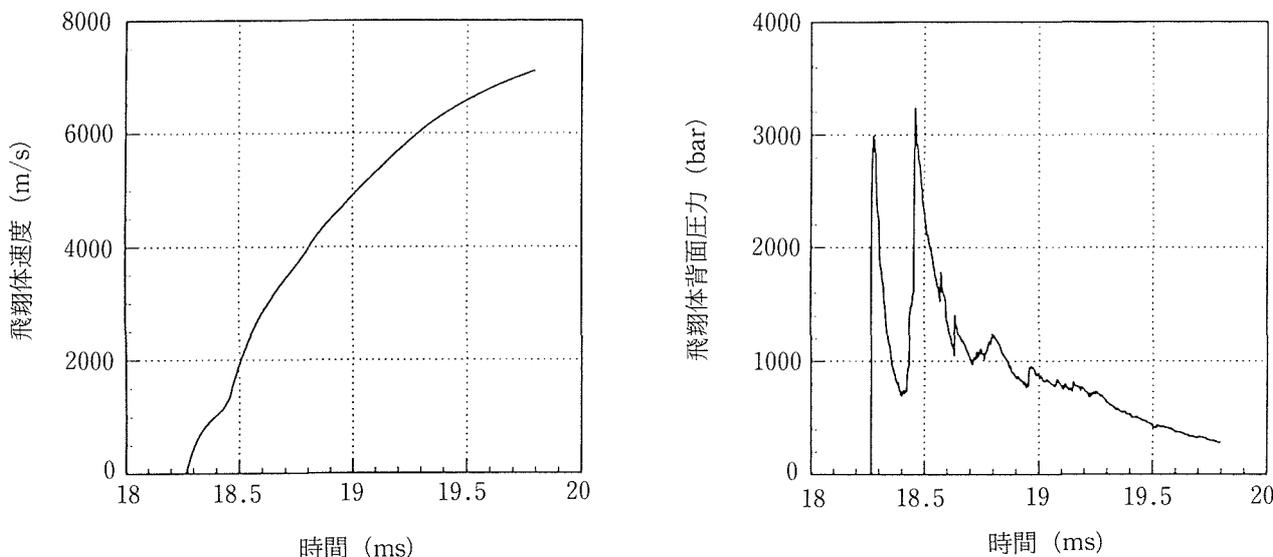


図4 NIRIM 2ST-1 二段式軽ガス銃の典型的な数値計算の結果。
 ピストン重量7kg、飛翔体重量10g、初期水素圧1.2MPa、火薬
 量500gの場合。時間は火薬に点火した時を基準にしてある。

高温高压ガスの接触する部分や発射管内面はエロージョンを受け損傷が激しくなり長期の使用に耐えられなくなる恐れがある。従って、ヘリウムでは高速化は困難であると言うのが通説である。水素を使った場合の注意はまず第一に安全対策である。水素の漏洩に対しては漏洩をなくすと同時に、設備的には天井を高くし、高い位置での電気系統は防爆ないし自動的に電気が切れるようにした。水素の爆発限界より遙かに低濃度に対してレベルの設定された検知警報器の設置だけでなく、検知された場合には自動的に排気出来るように自動ベンチレーションが備わっている。水素脆性の問題も考えなければならないが、金属の深部まで高温に達するとは考えられず当面は大きな問題ではないと思われる。

水素を駆動ガスとして使用したときの典型的な場合の計算機シミュレーションの結果が図4に示されている。発射管口径25mmを使用して、火薬量500g、ピストン7kg、飛翔体重量10g、初期水素圧1.2MPaの場合である。この場合で見るとピストン速度は圧縮管出口約2m位前で最高速度に達し、その後は圧縮軽ガスの反発力の影響が大きくなり急激に減速される。と同時に中央ガス溜での

軽ガスの圧力は更に急激に増加し、パルス圧としては0.6GPa程度までになると算出される。軽ガスの圧縮の段階でこの気体中に短時間衝撃波が発生しパルス波的な圧力増加が繰り返し起きる。第二ダイヤフラムは0.1GPa程度の圧力で破断し最大ピーク圧になる前に飛翔体の加速が開始する。この例では発射管出口での速度は7.1km/sと算出される。このような計算は二段式軽ガス銃のような複雑でパラメータの多い場合に対してはパラメータの設定に有効である。

4. 今後の計画

現在まだ試験発射中であり、安定性、操作性及び計測器類やトリガー信号の確認などの項目についてチェックを行っている段階である。十分な確認が済んだ後に駆動ガスとして水素を使用した実験に移行する予定である。研究対象としてはまず第一に超高压下で炭素やダイヤモンドの挙動、特にダイヤモンドの高圧相がどんなものであるか、またその他のダイヤモンド類似構造をとる物質の高圧相などを当面の目標としたい。

本装置の設計試作に関して関係者各位のご協力に感謝の意を表します。

第22回研究発表会発表要旨

チタノガリウム酸塩に関する研究

これまででない高い（理論限界値に近い）交流イオン伝導度を持つトンネル構造型ガロチタノガリウム酸塩 $A_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ (AGGTOと略；A = K, Rb, Cs) とその関連物質について、直流イオン伝導度の改善、新

規超イオン導電体等の探索と単結晶合成、イオン伝導機構、触媒、イオン交換ソフト化学等の化学機能性、及び、レーザフラッシュ法等熱測定法の開発と熱特性等に関する研究を行った。

直流イオン伝導度の改善と伝導機構に関しては、イオ

ン伝導路の形状とトンネル内障壁に注目し構造的、物性的検討を行った。次元イオン伝導特性は、通常の熱活性化型以外に、温度と周波数に依存するプリドライト型とAGGTO型等に分類でき、プリドライト型は移動箱型モデルと次元無秩序障壁モデル、AGGTO型は自由イオンモデルと高障壁モデルから基本的に説明できることを示した。また、AGGTO骨格からトンネルに移動したフレネル欠陥型Gaイオンは酸素によって安定化し高いエネルギー障壁の原因となっていること、それはイオン置換による部分制御が可能であることを明らかにした。

新規物質の探索と合成に関しては、 $A_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$ ($A=Na, K$)、 $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$ ($x\sim 0.8$)、 $NaGaTi_5O_{12}$ 等の新物質を見だし、単結晶をフラックス法で合成することに成功した。これらは多様なトンネル構造を持つことを解析した。更に、天然には存在しないフロイデンバーチャイト型 $Na_xGa_xTi_{4-x}O_8$ 単結晶を育成し、 $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$ は次元系では珍しいNaイオン伝導体であることを明らかにした。物質設計の観点から、端成分の構造のCS操作からチタノガリウム酸塩系のトンネル構造が予測でき、新規構造の予測に有効であることを示した。更に、層状チタン酸塩をホスト材とした非平衡な低温化学プロセス（インターカレーション、デインターカレーション等の操作）を利用することにより、複数の新物質を合成することに成功した。

熱特性に関する研究では、レーザフラッシュ法による熱定数の測定法の標準化とセラミックスの透光性に関する諸問題を検討し、それらの結果はJISの制定に反映された。この方法により、次元構造型焼結体は優れた断熱特性を持つことを示した。また、スポット状レーザ光を用いた局所照射法は、基板上の薄膜の熱拡散率測定に有効であることを実証した。更に、次元トンネル構造型酸化物の比熱が測定され、成分酸化物との相関性を明らかにした。

化学特性に関しては、 β -ガレートの溶融塩中の一価陽イオン交換に関する特徴的な親和性と、メタン燃焼反応に対するK-及びRb- β -ガレートの高い活性を明らかにした。四チタン酸繊維イオン交換材は海水からのウラン回収や炉水のCo回収に対して優れた有効性を示すこと、及び、溶媒抽出法との併用が放射性廃液等多種イオンを含む水溶液の群分離に大きな効果を示すことを明らかにした。

その他の関連研究については、ナトリウムプリドライトの単結晶育成と構造解析、チタノアルミン酸ナトリウムのウイスキーと繊維の合成法、チタノニオブ酸のイオン交換特性に関する研究が行われ、今後の材質研究のシーズにつながる成果を得た。

ダイヤモンドに関する研究

ダイヤモンドは硬質材料としてのみでなく、その熱的性質、電気的性質、光学的性質などを利用した高機能性材料として期待される材料である。これらの応用、また基礎研究の発展には合成手法の開発が必須であるとの考えから、合成研究と評価を中心に研究を行っていたが、今期はさらに表面反応・吸着構造についての知見も得ることができた。

気相法に関しては、マイクロ波プラズマCVD法によって、基板温度700°C以下200°Cまでの低温域での成長の様子を調べた。数ミクロンの単結晶粒子を種結晶として用い、晶癖、成長速度、結晶性などを検討した。また、400°C以下では紫外線照射の効果が明瞭に認められた。

金属触媒を用いた静的な高圧法に関しては、窒素、ホウ素、ニッケル不純物の結晶格子への取り込み、その存在状態について合成条件（触媒、温度）、熱処理などの影響、面依存性（セクター依存性）を分光法を用いて検討した。ニッケルセンターについては、ESR測定から（図書館情報大学との共同研究）-1、+1価の価電子状態が確認された。

動的な高圧法に関しては、二段式火薬銃による飛翔体の衝突で生じる衝撃圧縮を利用した炭素、窒化ホウ素の構造転移の実験を行った。フラーレン（ C_{60} ）結晶の衝撃加圧による構造変化をX線回折で調べ、20GPa以上でダイヤモンドの生成が認められるが、40GPa以上ではアモルファス化することが示された。また、高結晶性黒鉛、ガラス状炭素の状態式計測を行った。

ダイヤモンドの表面の化学吸着に関する研究として、微粉末状ダイヤモンドを試料とし、水素、酸素、フッ素の吸着構造、吸着・脱離・交換反応を調べ多くの吸着構造を決定した。また、電子分光性、レーザー分光法によって結晶表面での水素の吸着構造についての知見を得た（共同研究）。

炭化タングステンに関する研究

遷移金属炭化物は、従来、主として超硬材料の分野で利用されてきたが、本研究では、炭化タングステン及び関連高融点化合物の単結晶を主要対象とし、高融点化合物の視点に立って研究を展開した。

六方晶WCは分解化合物であるため通常の育成では浮遊帯域法は適用出来ない。このような状況は、融帯にホウ素を添加して、WC相をW-C-B系融液と平衡共存させるという新しい手法の開発により解決した。この育成法により大型のWC単結晶の育成が可能になった。また、浮遊帯域法による単結晶の自動育成法を開発し、炭化物、ホウ化物などに適用してその有用性を実証した。

WCのドハース・ファンアルフェン効果を解析して、フェルミ面モデルを提唱した。この結果、WCは電子数と

正孔数が等しい半金属であり、キャリア密度は単位胞当たり0.045個に相当することが分かった。

WC等の遷移金属炭化物の清浄表面構造、吸着構造、吸着特性について調べた。特に、3次元3原子モデルによる直衝突イオン散乱分光の新しい解析法を開発して、構造解析に威力を発揮した。また、WC等の遷移金属炭化物の単結晶表面に単原子層グラファイト（一原子層からなる炭素原子面）を再現性よく作製することに成功し、そのフォノン及び電子構造を詳細に調べた。この実験から、

WC(10 $\bar{1}$ 0)、NbC(111)等の各表面上の単原子層グラファイトは、バルクグラファイトに比べて格子定数が2~3%大きくなり、 π 結合の弱化などの特異な性質をもつことが明らかにされた。

超低速イオンと固体表面との相互作用の研究では、相互作用の素過程の解明に焦点を合わせ研究を進めた。その結果、低速の(重)水素イオン散乱を用いた新しい表面結合状態解析手法を開発し、この手法を固体表面におけるいくつかの未解明の問題に適用して成功を取めた。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3326	イオン散乱を用いたアルカリ吸着表面の電子状態の研究	左右田龍太郎	固体物理 29, 1, 47, 1994
3327	初期地球プレートテクトニクスに同期した化学進化 —生命の地殻胚胎仮説—	中沢 弘基・山田 裕久 橋爪 秀夫	Viva Origino 21, 213~221, 1993
3328	The Effects of Impurities on the Crystallization Behavior of Fluoride Glasses	矢野 哲司・中西 正憲 鈴木 康義・柴田 修一 山根 正之・井上 悟	Proceeding of the Forth Symposium on Nucleation and Crystallization 30, 197~200, 1992
3329	Structure of $K_{1.0}Ti_8O_{16}$ and $K_{0.0}Ti_8O_{16}$	佐々木高義・渡辺 遵 藤木 良規	Acta Crystallographica B49, 838~841, 1993
3330	焦電材料の現状と展望	高橋紘一郎	Techno News Tsukuba 27, 2~5, 1993
3331	オクトチタン酸塩およびその誘導体の合成と性質	藤本 良規	季刊化学総説 マイクロポーラス・クリスタル 21, 27~38, 1994
3332	Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride	赤石 實・佐藤 忠夫 石井 紀彦・谷口 尚 山岡 信夫	Journal of Materials Science Letters 12, 1883~1885, 1993
3333	スーパーダイヤモンド	松本精一郎・佐藤洋一郎 守吉 佑介	金属 64, 2, 37, 1994
3334	$LiNbO_3$ の不定比性と欠陥構造	井伊 伸夫・北村 健二	日本結晶学会誌 35, 6, 404, 1993
3335	Chemical analysis of alkali-metal adatoms using low-energy D^+ scattering	左右田龍太郎・速水 渉 相沢 俊・石沢 芳夫	Physical Review B 48, 23, 17255, 1993
3336	Raman Spectroscopic Studies of Silver-Tantalum Sulfide, Silver-Niobium Sulfide and Silver-Tantalum Selenide with Argyrodite Structures	石井 紀彦・和田 弘昭	Materials Research Bulletin, 28, 12, 1269, 1993
3337	Microstructural features of sintered Si_3N_4/SiC -whiskers composites: mechanical integrity of whiskers	M. E. Brito 板東 義雄・三友 護 齊藤 信一	Journal of Materials Science 29, 250~254, 1994
3338	Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiments	有馬 真・中山 一広 赤石 實・神田 久生 山岡 信夫	Geology 21, 968~970, 1993
3339	Deformation behaviour of shock-synthesized diamond powder under high pressures and high temperatures	近藤 建一・沢井 澄一 赤石 實・山岡 信夫	Journal of Materials Science Letters 12, 1383, 1993
3340	層状構造四チタン酸繊維のイオン交換特性とその応用	小松 優	日本イオン交換学会誌 4, 3, 50, 1994
3341	High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond (111) and (100) surfaces	相澤 俊・安藤 寿浩 加茂 睦和 佐藤洋一郎	Physical Review B 48, 24, 18348, 1993
3342	走査型X線分析顕微鏡：新しい観察手段	中沢 弘基	Isotope News 2月号, 2, 1994
3343	アルミニウムの交流電解皮膜の積層構造	和田 健二・堤 正幸 外村 毅	表面技術 45, 1, 112, 1994
3344	Conduction-electron states in ferromagnetic semiconductors above the Curie temperature	高橋 正雄・三井 和弘 梅原 雅捷	Physical Review B 48, 23, 17053, 1993
3345	Crystal structure of the High-pressure Phase V of Ba	竹村 謙一	Users' Reports of Photon Factory Activity Report 1993

運営会議

9月26日、第128回運営会議が、
 1) 平成7年度概算要求について
 2) 平成7年度再編成研究グループ等の研究課題について
 の議題で開催された。

研究会

8月31日、第1回復合・接合状態研究会が「生体親和性セラミックスの情報と合成」の議題で開催された。

9月20日、第4回化学結合・反応予測研究会が「 YFe_2O_4 及び関連物質の磁性及び結晶構造」の議題で開催された。

外国人の来所

来 訪 日 平成6年9月9日

来訪者名 Mr. V. Danabalan

マレーシア 科学技術環境省次官

人事異動

君塚 昇 (未知物質探索センター総合研究官)
 辞職 (以上平成6年9月30日付)

小玉 博志 (未知物質探索センター主任研究官)
 未知物質探索センター総合研究官に昇任
 (以上平成6年10月1日付)

藤木 良規 (無機材質研究所長)
 辞職

猪股 吉三 (総括無機材質研究官)
 無機材質研究所長に昇任

木村 茂行 (第13研究グループ総合研究官)
 総括無機材質研究官に昇任

北村 健二 (第13研究グループ主任研究官)
 第13研究グループ総合研究官に昇任
 (以上平成6年11月1日付)

受賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
板 東 義 雄	瀬藤賞 (社)日本電子顕微鏡学会)	分析電子顕微鏡法によるセラミックスの微構造解析	平成6年5月26日
藤 木 良 規	学術賞 (日本イオン交換学会)	高機能性無機イオン交換材の合成とその応用に関する研究	平成6年10月5日

海外出張

第8研究グループ主任研究官佐々木高義は、「アメリカ化学会1994年秋季年会に出席・発表」のため平成6年8月20日から平成6年8月28日までアメリカ合衆国へ出張した。

第13研究グループ主任研究官北村健二は、「レーザー用薄膜単結晶育成の研究」のため平成6年9月5日から平成6年9月26日までフランス共和国へ出張した。

第11研究グループ主任研究官堀内繁雄は、「第1回日中国際シンポジウム“マイクロビームアナリシス”に参加・講演」のため平成6年9月11日から平成6年9月18日まで香港及び中華人民共和国へ出張した。

第3研究グループ主任研究官板東義雄は、「第1回日中国際シンポジウム“マイクロビームアナリシス”に参加・講演」のため平成6年9月11日から平成6年9月18日まで香港及び中華人民共和国へ出張した。

第11研究グループ主任研究官山本昭二は、「非周期'94国際会議に出席・講演」のため平成6年9月16日から平成6年9月30日までスイス連邦共和国へ出張した。

第12研究グループ主任研究官相沢俊は、「第5回ダイヤモンドに関するヨーロッパ会議に出席・講演」のため平成6年9月24日から平成6年10月2日までイタリア共和国へ出張した。

先端機能性材料研究センター主任研究官安藤寿浩は、「第5回ダイヤモンドに関するヨーロッパ会議に出席・講演」のため平成6年9月24日から平成6年10月2日までイタリア共和国へ出張した。

第12研究グループ主任研究官田中高穂は、「 YB_{66} の熱的性質についての研究討論及び講演」のため平成6年9月28日から平成6年10月15日までアメリカ合衆国へ出張した。

発 行 日 平成6年11月1日第148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 茨城県つくば市並木1丁目1番

電 話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449

第22回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

当研究所では、創設以来「グループ研究」という独自の研究システムにより、新しい無機材質を求めて幅広い材料研究を展開しております。

本研究発表会は、平成5年度において所期の目的を達成したグループ研究課題3課題の研究成果を右記により発表したいと存じます。

なお、参加費は無料、参加者には研究報告書をお渡します。

記

1. 日 時 平成6年11月24日(木) 13:00~17:00
2. 場 所 科学技術庁研究交流センター国際会議場
茨城県つくば市竹園2-20-3
3. プログラム
 - 13:00~13:05 あいさつ 所長 猪股 吉三
 - 13:05~14:00 チタノガリウム酸塩に関する研究
第7研究グループ総合研究官 三橋 武文
 - 14:00~14:05 休 憩
 - 14:05~15:00 ダイヤモンドに関する研究
先端機能性材料研究センター
総合研究官 佐藤洋一郎
(旧第8研究グループ総合研究官)
 - 15:00~15:05 休 憩
 - 15:05~16:00 炭化タングステンに関する研究
第12研究グループ総合研究官 石沢 芳夫
 - 16:00~17:00 ポスターセッション

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

1. JR 常磐線 上野から 荒川沖駅、土浦駅
(各駅60分)

水戸から 土浦駅、荒川沖駅
(各駅60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、20分)

土浦駅から学園竹園
(筑波大中央行き、25分)

徒歩 千現一丁目から 会場
(徒歩5分)

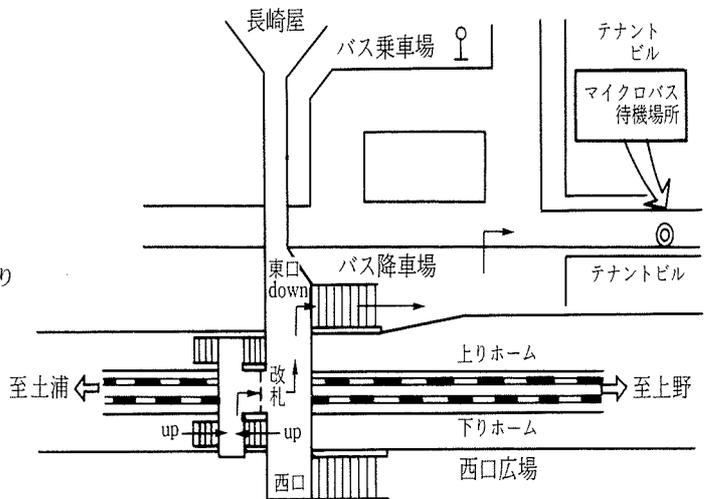
学園竹園から 会場
(徒歩10分)

なお、マイクロバスは、12時30分頃「荒川沖駅」東口より「研究交流センター」へご案内します。

2. 高速バス(JR及び関東鉄道)

東京駅八重洲南口からつくばセンター
(15分間隔にて発車、所要時間約60分)

徒歩 つくばセンターから 会場
(徒歩15分)



荒川沖駅付近図

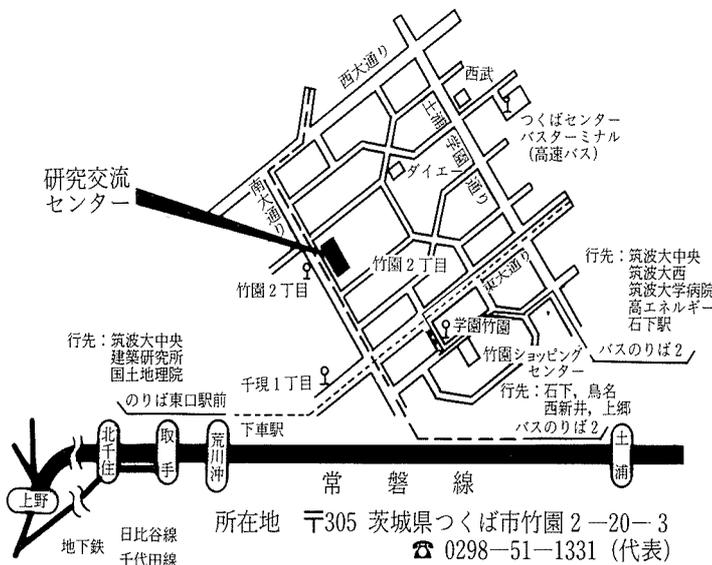
JR常磐線及び連絡バス時刻表

(平成6年10月現在)

JR常磐線				関東バス		
<下り>						
上野	行先	荒川沖 (土浦)		荒川沖	千現一丁目	会場
⑩10:53	高萩	11:55 (12:01)		12:10	12:28	12:33
⑦11:00	平	(11:38)				
⑪11:03	土浦	12:05 (12:10)		12:10	12:28	12:33
⑩11:30	水戸	(12:17)				
⑩11:17	勝田	12:21 (12:27)		12:30	12:48	12:53
<上り>						
始発	水戸 (土浦)	荒川沖		荒川沖	千現一丁目	会場
水戸	11:00	(11:51) 11:55		12:10	12:28	12:33
勝田	11:30	(12:21) 12:26		12:30	12:48	12:53
勝田	11:40	(12:15)				
				荒川沖	会場	
				12:30	12:50	

◎当研究所の直通バス(無料)

なお、土浦駅でお降りの方は随時路線バスがございます。



所在地 〒305 茨城県つくば市竹園2-20-3
☎ 0298-51-1331 (代表)