

無機材研ニュース

第163号

平成9年5月

目次

透明酸化イットリウム焼結体の作製	1
新グループの研究紹介1 第2研究グループ 銅族複合カルコゲナイド (Cu-M-X)	4
新グループの研究紹介2 第3研究グループ サイアロン (Si-M-Al-O-N)	5
新グループの研究紹介3 第11研究グループ 高圧安定超伝導体 ($MA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$)	6
超微細特殊実験棟の紹介	7
平成9年度研究課題	7
平成9年度予算の概要	9
—特許紹介—ニホウ化タングステン単結晶の育成法	10
外部発表 (投稿)	10
メモ	11

透明酸化イットリウム焼結体の作製



第1研究グループ
研究員 斎藤 紀子

はじめに

透明多結晶セラミックスの研究は、1959年に Coble が発表した透光性アルミナを端緒として発展してきた。現在では、高速道路などでの照明としてよく見かけるオレンジ色のナトリウムランプの発光管として多く使用されている。セラミックスの耐熱性、耐食性という優れた性質が、透光性という機能の付加によって新たな材料として応用された好例と言える。透明焼結体は、ランプ材料以外にも、高温用窓材、基盤材料、レーザー材料などの用途にも期待されている。また、エレクトロセラミックスの分野でも、PLZT をはじめとする圧電体の光学材料化は多くの興味を引いている。

本研究では、酸化イットリウムの透明焼結体の作製をテーマとした。酸化イットリウムは、融点が2400℃と高く、蒸気圧が低いいため、耐熱性に優れた材料である。また、セラミックスの中でも極めて高い耐アルカリ性を持っている。さらに、結晶構造が光学的に等方な立方晶

系なので、六方晶であるアルミナでは直線透過性に問題があったのに対して、焼結体でも単結晶並みの高い透光性を持つことができる利点がある。

透明な酸化イットリウム焼結体の合成は、1967年に Lefever らが LiF を添加してホットプレス (HP) によるものが最初である。その後、HP を用いない普通焼結法での合成が、Greskovich らによって行われた。彼らは、焼結助剤として10mol%の ThO_2 を添加し、2000℃の還元雰囲気中で焼成して合成している。この焼結体のグレードは高く、 Nd_2O_3 をドーピングしての固体レーザーの開発は有名である。また、添加物なしで焼結する方法としては1976年の Tsukuba による実験があり、2270℃での真空中焼成で合成された。しかし、これらの方法は、多量の添加物を必要としたり、焼成温度がかなり高いため、工業化の上で問題があった。

このような過酷な焼結条件を必要とした大きな理由は原料粉末の粉末特性にあったと考えられる。従来の酸化

イットリウム粉末は、1次粒子が凝集して大きな2次粒子を形成しており、形も不均一であった。そのため、粉末を成形した際に大きな空孔ができ、それを焼結によって取り除くには、どうしても高温や添加物の力が必要であった。

そこで本研究では、易焼結性粉末を合成する方法の開発を中心とした。粉末の合成は、プリカーサとなる塩を沈澱反応によって湿式合成し、それを熱分解して行う方法によった。この塩の化学組成や形態、不純物量などが、熱分解後に得られる粉末の特性を支配するので、焼結性のよい粉末を得るには、塩類の選択と合成条件の制御が重要となる。そこで、イットリウム塩類の合成法と仮焼後粉末との関係について種々検討した。その結果、微細な針状炭酸塩をプリカーサに用いる方法によって、粒径が約 $0.1 \mu\text{m}$ と微細で、凝集のない易焼結性粉末が得られることが見い出された。

そして、合成した粉末を原料に用いると、焼結助剤を用いずに、 1600°C と従来法よりも 400°C 以上低い温度での還元雰囲気中焼成によって、透明酸化イットリウム焼結体を得ることができた。本稿では、その合成方法について紹介したい。

粉末の合成

図1に、炭酸塩プリカーサ法による酸化イットリウム粉末の合成プロセスを示す。

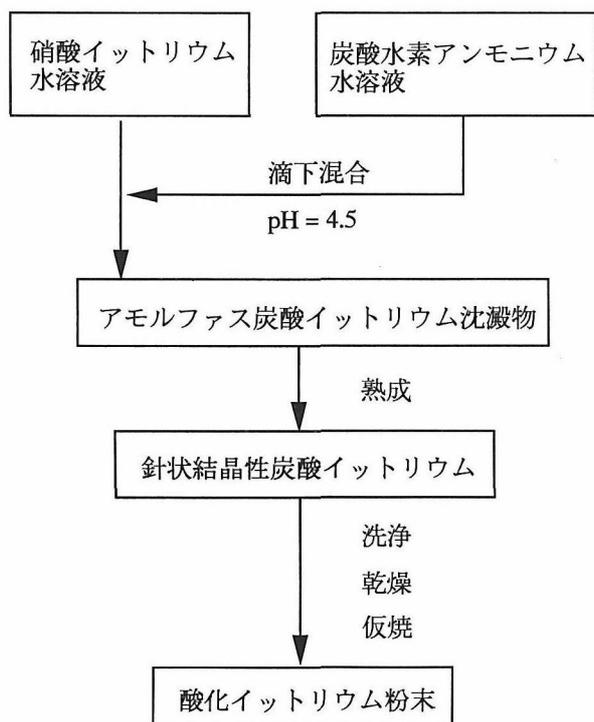


図1 酸化イットリウム粉末の合成プロセス。

まず、硝酸イットリウム水溶液に、炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下して、炭酸イットリウムの沈澱物を生

成させる。この沈澱生成中の溶液は、炭酸水素イオンの効果により、pHは約4.5に保持される。このように反応中の条件が変わらないことは、均一な沈澱合成に適していると思われる。

続いて得られた沈澱物スラリーを、攪拌下で熟成を行う。この熟成過程において、沈澱物の結晶化と形態変化が起きる。沈澱物の粉末X線回折を調べると、熟成前の沈澱物はアモルファスであり、2日間熟成した後の沈澱物は、結晶性の炭酸イットリウム： $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$ であった。図2(a)に沈澱生成直後の炭酸塩、図2(b)に熟成した後の炭酸塩のSEM写真を示す。生成時には、粒径約 $0.1 \mu\text{m}$ の無定型であった炭酸塩沈澱物は、熟成によって長さ約 $0.2 \mu\text{m}$ 、直径 $0.03 \mu\text{m}$ の針状の結晶へと変化したことが分かる。この針状結晶への熟成過程の有無が、続いて仮焼して酸化イットリウム粉末とした際に焼結性の差となって現われるので、十分に反応させることが重要である。

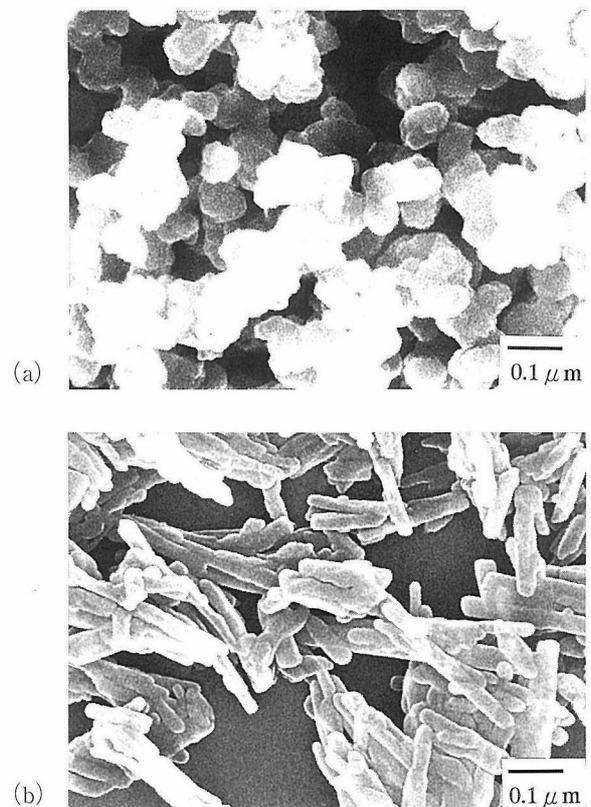
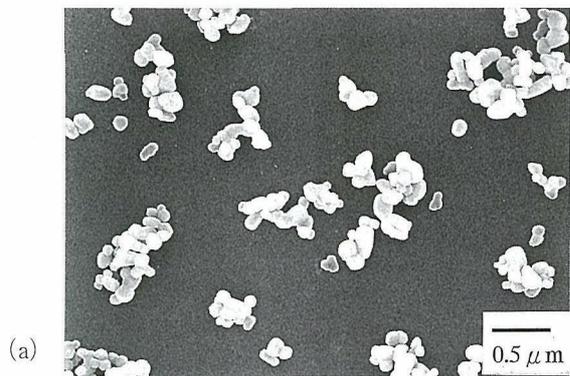


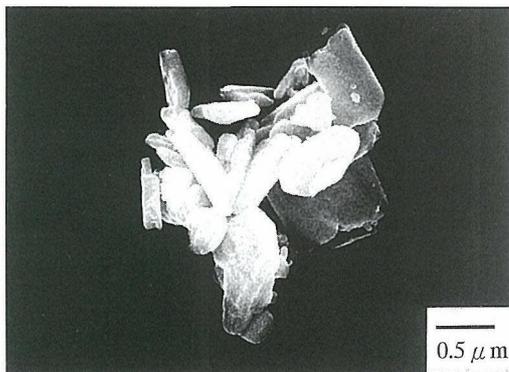
図2 炭酸イットリウム沈澱物の熟成による形態変化。(a) 熟成前、(b) 2日間熟成後。

次に、熟成した針状結晶の炭酸塩沈澱物を洗浄し、乾燥する。それを、酸素フロー中、 1100°C で、仮焼を行い、酸化イットリウム粉末とする。

図3(a)に合成した粉末のSEM写真を示す。粒径は約 $0.1 \mu\text{m}$ で、凝集のない分散した微粉末であった。比較のために、図3(b)に市販の酸化イットリウム粉末の写真を示す。この粉末はサブミクロンサイズで比較的



(a)



(b)

図3 (a) 合成した酸化イットリウム粉末。

図3 (b) 市販の酸化イットリウム粉末。

細かいが、1次粒子の凝集した2次粒子であるため、形や大きさが不均一である。本方法で合成した粉末が微細で均一性に優れた粉末であることが分かる。

従来の酸化イットリウム粉末は、蓆酸塩をプリカーサにした方法で合成されている。しかし、蓆酸塩はサイズの小さい沈澱物を得るのが困難であり、仮焼後にもその大きな形状が残しやすい。そのために細かい均一な粉末が得られなかった。それに対して、本方法で合成した炭酸イットリウムは微細な沈澱物であるので、これを仮焼すると、複数の炭酸塩結晶子から、1つの酸化イットリウム粒子が形成される。従って、仮焼後にプリカーサの形状が残らず、分散した粉末を得るのに適していたと考えられる。

透明焼結体の合成

合成した酸化イットリウム粉末は、 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ の静水圧下でペレット状に成形した。成形密度は理論密度の約50%であった。この成形体を真空炉中で、2時間焼成し、焼結体を作製した。

1500℃で焼成した焼結体は、ほぼ理論密度に到達し、1600℃以上で焼成した試料は透光性を示した。従って透光性焼結体の合成に必要な焼成温度は、従来方法に比べて、400℃以上低下したことになる。図4に、1600℃及び1700℃で焼結した透明酸化イットリウム焼結体の写真を示す。

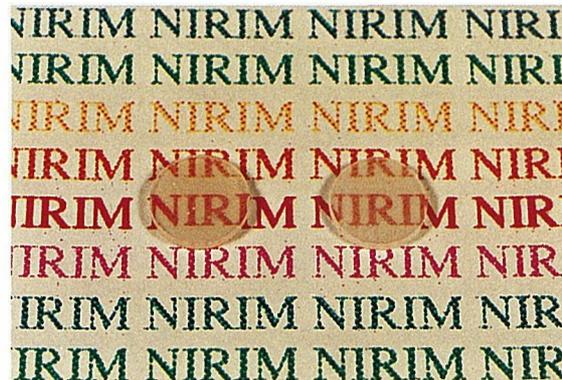


図4 合成した透明酸化イットリウム焼結体
(厚さ約1mm)。

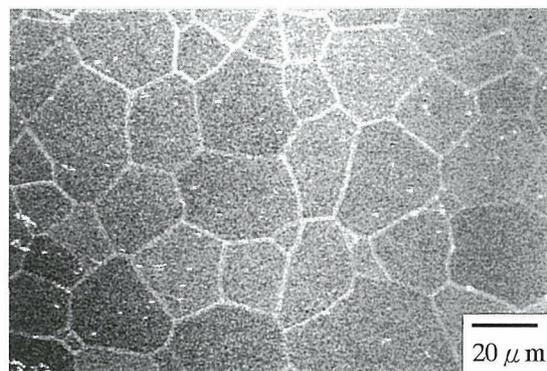


図5 焼結体(1700℃焼成)の微構造。

図5に、1700℃で焼成した焼結体の研磨面のSEM写真を示す。粒径が $20\sim 30\mu\text{m}$ の均一な微構造であり、異常粒成長は見られなかった。

最後に

本研究では、酸化イットリウム粉末の合成方法について検討し、凝集のない微細な易焼結性粉末を得ることができた。この粉末を原料に用いると、かなり低温での雰囲気焼結で透明酸化イットリウム焼結体の合成が可能となった。これによって次のような利点が期待できる。

- (1) ホットプレスや高温炉を必要としないので、製造コストが低くなる。
- (2) 焼結温度が低いため、粒成長を抑えることができ、従って、機械的強度が改善できる。
- (3) 添加剤を用いないため、酸化イットリウム本来の物性を引き出し、粒界での耐腐食性や強度の低下が防げる、ことなどである。

今後、焼結体の透光性をさらに向上させるためには、焼結体中の残留気孔を完全になくすことが必要である。それには、プリカーサの合成条件の制御による粉末特性の改善と、成形法の工夫が重要であると思われる。

なお、本研究は、当研究所の松田伸一(現JICA)、池上隆康各氏との共同研究である。またSEM観察は堤正幸氏の協力によった。

第2研究グループ 銅族複合カルコゲナイド (Cu-M-X)

総合研究官 和田 弘昭

銅族複合カルコゲナイドとは、銅族元素のCu、Agなどを主体としMに遷移金属元素などを含んだ多元系のカルコゲン化合物を意味し、XとしてS、Se、Teをとる化合物群を総称するもので、これまでに天然鉱物や合成物質として多数のものが知られている。Cu系カルコゲナイドではASTMカードなどに登録されているものだけで約600種にも上る。それらは、半導体、超伝導体、磁性体、超イオン伝導体等多様な物性を示し、エネルギーや環境に関連する機能性材料として太陽電池、電気化学光電池、非線形光学素子、超伝導体、磁性体、固相イオニクス材等としてその応用が期待されている。この多岐に亘る物質群のうち、ここでは特に銅族元素の固有の性質である固体内部での可動性に注目して、それに関連する材質の新たな開拓を主要な研究課題として提起してみたい。固体でありながら電解質溶液と同じようにイオンが電気を導く物質をイオン伝導体と呼び、その研究の歴史は長い。構造的解析によれば、その輸送現象は陰イオン格子の枠組みの中で陽イオン格子が融解した液体状態で存在することに由来しており、銀や銅のハロゲン化合物等に多くの報告がある。しかしながら、銅族元素の多元系カルコゲナイドに関してはまだデータが少なく、基礎・応用とも十分な展開に至っていないのが実情である。そこで本研究では固体アイオニクス材・電気化学デバイス材等への応用を期待し、相関係の解明を中心とした結晶化学的研究を行い、組成と構造・物性の関係を明かにし、優れた特性を有する新規複合カルコゲナイドを創製することを目標とする。

Cu系カルコゲナイドでは、 Cu_2S 、 Cu_2Se 等が高イオン伝導性を示すものとして知られる。前者は $0.2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (400℃)、後者は $0.16\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (150℃)のイオン導電率を持ち、電気二重層キャパシターや電位記憶素子に応用されたこともある。三元系化合物では一般組成式 $\text{Cu}_{12-n}^+\text{M}^n\text{X}_6$ で示されるアーjayロダイト相が注目される。現在、その存在が知られているのは、 Cu_8SiX_6 、 Cu_8GeX_6 、 Cu_7PX_6 、 Cu_7AsX_6 (X=S、Se)のみで他に報告は無い。複雑な結晶構造をとり、陰イオンは四面体的に密充填して枠組み構造をつくり、M原子は四配位位置にCu原子は四、三、二配位など格子間に統計分布してイオン導電性を示す。構造相転移があり、高温で立方晶、低温で斜方・単斜等低対称相へと変わる。銀系のアーjayロダイトについては、遷移金属側で従来知られていたGe、Gaなどの典型元素のものとは異なる新種が、当研究所において創製されてきた経緯がある。それらは、 Ag_7NbS_6 、

Ag_7TaS_6 、 Ag_7TaSe_6 、 Ag_8TiS_6 等でも高イオン導電性が認められた。金属豊富側組成で同様な手法で物質探索的研究を行うことにより、Cu系においても新化合物が得られる可能性は大きい。両者相互の比較を結晶化学的研究に基づいて行いイオン伝導現象等の本質を明らかにする事が機能性材料開発のための基礎として重要であろう。他の例では、スピネル型構造の CuTi_2S_4 、 CuZr_2S_4 等を脱Cu化しLiを挿入して二次電池の正極材料として用いようとするテキサス大学での試み等が注目される。これら以外にもCu-M-X系にはまだ発見されずに取り残されている多くの材質が存在する筈であり、その開拓は今後の研究に負うところが大きい。

本研究計画は基本的に三つの項目よりなる。第1は相関係及び合成に関する研究である。Cu-M-X系の化合物について、封管法、硫黄分圧制御法等によりその相関係を解明し新化合物を探索する。Mには周期律表両サイドのII~V族元素を選ぶ。当初は高イオン伝導性を有するアーjayロダイト族化合物を検討の対象物質としてその生成条件の確立と相関係の解明を図る。また別種合成法としてソフトケミカル的に層状・カラム状ないしはトンネル型構造物質への金属イオンの挿入・除去反応、イオン交換反応を利用する方法や可動イオンを電気化学的に出し入れして組織を制御する方法等を採用して新化合物の合成を目指す。単結晶の育成は溶融法、フラックス法、化学輸送法等により行い、薄膜合成では分子線エピタキシー法によりカルコゲナイド配向膜の作製を試みる。第2は結晶構造及び相転移に関する研究である。四軸X線、電子線回折等により銅族複合新規カルコゲナイドの結晶構造を明らかにする。相転移の構造的追跡は粉末X線を主とし双晶の発生が避けられない低温相の構造解析にはRietveld法を用いる。超イオン伝導体の解析においては可動イオン種の構造的に安定なサイトについての検討を行うとともに高温相に出現する散漫散乱の評価も試みる。相転移については、赤外・ラマンなど分光学的手法、核磁気共鳴法、DTA等の熱的手法による研究を行い、現象の解明に努める。複雑なカルコゲナイドの準結晶や複合結晶の構造研究においては超空間群を利用した解析を試みるとともに、それ等の構造解析法自身に関する研究も併行して行う。第3は物性に関する研究である。Cu-M-X系化合物のイオン伝導体、混合伝導体、半導体、磁性体等の物性を解明するため、電気・磁気的性質の測定や各種分光学的手法による電子構造・振動構造、核磁気共鳴による可動イオンの動的分布、比熱測定による

熱的性質等に関する研究を行い結晶構造との関係について検討する。当所では既に銀イオン伝導体について Ag⁺ イオン間の部分的共有結合の存在を NMR により明かにした。銅

族カルコゲナイドの Cu⁺ イオンの挙動についても同様な手法により研究を行い銀系との相違について検討する。以上のような計画に基づいて研究を進める予定である。

新グループの研究紹介 2

第 3 研究グループ サイアロン (Si-M-Al-O-N)

総合研究官 三友 護

サイアロンとは、狭義には Si-Al-O-N 系の化合物や固溶体を意味し、材料的には窒化ケイ素の固溶体が興味の対象となっている。広くは Si を含む酸窒化物を意味し、珪酸塩鉱物の酸素の一部を窒素で置換した物質群とも考えることができる。本グループでは窒化ケイ素の固溶体を主な対象とするが、広く酸窒化物も視野に入れて研究を進めたい。

サイアロン焼結体は窒化ケイ素と同様に強度や靱性等の機械的性質に優れるが、耐磨耗性に特異な性質がある。しかし、 α 型窒化ケイ素の固溶体である α -サイアロンは相関係、熱安定性、組織発現機構等についての研究はまだ少なく、基礎的なデータ集積が必要な段階である。他の酸窒化物の多くは、窒化ケイ素焼結体の粒界相として出現するもの以外はほとんど手がつけられていない。

このような広い範囲のサイアロンを研究対象とするが、扱う材料は主に焼結体である。マクロな特性としての機械的特性（強度、破壊靱性、クリープ等）や機能特性（熱特性、電気特性、誘電特性等）と組織中の各種階層構造との相互関係を解明することにより、構造材料の科学や特性制御の方法論の確立に寄与したいと考えている。このために、大きく以下のように 3 分野に分けて研究を進める。

1. 焼結機構と製造プロセスに関する研究

サイアロン焼結体は液相焼結で得られるが、液相の量や組成は温度や時間と共に変化し、最終的にはほとんど粒内に固溶する。焼結体の微細組織はこの遷移的液相の状態変化に対応するため、組織発現のパラメーターが複雑になる。このことは、速度過程が大きく影響する遷移的液相の本質を解明することにより、性質の異なる多くの材料が得られる可能性があることを示唆する。そこで、焼結過程における固相と液相の精密な把握が重要となる。

さらには、遷移的液相を利用した組織制御や複合材料への発展が期待できる。組織制御としては、微細組織から成るナノセラミックスや当所従来から進めている自己複合化組織についての検討から始めたい。特に α -サイアロンは多くの可能性を秘めた系なので、最優先課題と考えている。これらの研究を通じ、組織と機械的性質の相互関係やその制御法についての知見が得られるはずである。また、複合材料では遷移的液相を利用したニアネットシェイプ成形を念頭に研究を開始する。

2. 組織の定量的評価に関する研究

焼結体はサイアロン粒子と粒界相で構成される。サイアロン粒子や粒界に出現する酸窒化物の結晶構造、特に窒素と酸素の分布状態は知られていない。きわめて薄い粒界相（1 nm 前後）の組成と構造はさらに不明である。そして、粒子と粒界間の原子レベルでの界面構造の解明が重要なテーマである。

酸窒化物単相の単結晶や多結晶を合成し、その結晶構造や熱力学的性質を解明する事も必要と考えられる。これらの知見から、高温特性に大きく影響する粒界相の構造制御についての情報が得られる。

数ミクロンオーダーの粒子の粒径や粒形の統計的・定量的評価も、マクロな物性と原子レベルの現象を結ぶために重要である。機械的性質の分布は一部の不均一部分に依存するので、局所部分の計測も不可欠となる。

3. 機械的性質の発現に関する研究

低温における強度や破壊靱性は欠陥や異常成長粒子のような局所部分で大きく支配される。しかも、その特性を極限まで引き出すには、残りの大部分の制御が重要となる。これが、構造材料の科学の本質的な問題点である。そこで、これらの相互関係について定量的なデータを蓄積すると共に破壊に関する理論的アプローチを平行して進めることが有効である。

高温におけるクリープや超塑性は粒界での拡散が関与する現象であり、粒界相の寄与が大きい。最近の研究で明らかになりつつあるのは、厚さが 1 nm 前後の粒界のガラスの組織や分布が拡散と密接に関連することである。このような少量の部分の計測法は確立していないので、その制御は不可能である。本研究グループでは、界面の原子構造に関する情報を基に、界面の組成や構造の制御に取り組む予定である。

従来のセラミックス科学は焼結、粒成長、強度等を粒径、気孔率、拡散速度等の平均的パラメーターと理論的に結び付けることにより発展してきた。その意味で“平均の科学”ということができよう。本研究グループで取り扱う構造材料の学問は、一部が全体の特性を支配する“微小部分の科学 (Minority Science)”と呼ぶべき未開拓の分野である。構造材料実用化の大きな障害は機械的

特性の分布が大きく、材料としての信頼性が低いことである。この信頼性という工学的問題を、学問的なアプローチにより解決策を探索するのが“微小部分の科学”である。

新グループの研究紹介 3

第11研究グループ 高圧安定超伝導体 ($\text{MA}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$)

総合研究官 室町 英治

1) 概要

本課題は新超伝導体の探索・開発、特に超高压力下における反応を利用した物質合成に係るものである。Bednorz と Muller による、高温超伝導体 $(\text{La, Ba})_2\text{CuO}_4$ の報告を契機に、液体窒素温度で超伝導を示す初めての物質である、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123型超伝導体) の発見、 T_c が 100K を越える Bi 系超伝導体の発見等、銅をベースとする酸化物超伝導体の研究はここ 10 年間で飛躍的な進展を遂げてきた。現在では、高温超伝導体の数は数十に達し、 T_c も水銀系の 136K にまで上昇している。しかし、超伝導体のより広範な利用を目指すとするれば、100K 前後の T_c は決して高くない。例えばペルチェ素子等による冷却を想定すれば、より高い T_c を有した超伝導体の開発が不可欠である。また、酸化物超伝導体の磁場印加下での J_c は、 T_c 近傍の高温では著しく小さくなるのが普通であり、より高い J_c を持つ超伝導体の開発は応用面から焦眉の課題となっている。

新超伝導体の探索・開発は、時として、超伝導の研究全体に大きなインパクトを与える。しかし、世界中の研究者の必死の努力とそれによる大きな成果の結果として、皮肉にも、銅酸化物系に関する限り、新しい超伝導体の探索は年々困難の度を深めている。この閉塞状況の突破口としての役割を果たしているのが「高圧合成」である。実際に 100K を越えるような T_c を有する超伝導体の 7～8 割は高圧安定相であり、現在も、その数は増え続けている。こうした高圧力環境の有効性を最大限に活用して、新規な高 T_c 、高 J_c の超伝導体の探索・開発を行うのが本課題の主要な目的である。

2) 研究内容

本課題は「合成」、「キャラクタリゼーション」、「物性」の 3 つの分野で、それぞれの間の有機的連携をもって実行される。しかしこれらの中でも、特に「合成」の占める比重が大きく、研究全体を先導する役割を担っている。各領域における研究の内容は以下の通りである。

(a) 合成

主として高圧合成の手法を用いて、新規な超伝導相の探索・開発を行う。圧力領域としては 2～8 GPa を対象とする。従来の超伝導体の高圧合成では、温度は 1300℃ (6GPa) 程度を上限としてきた。これを 1800℃ (8GPa)

このように学問的・技術的に解決すべき課題が多い本研究テーマの推進には、所内だけでなく国内外の多くの専門家との協力が不可欠であると考えている。関係各方面のご支援をお願いしたい。

にまで拡張し、より極限的な環境下における物質探索を試みる。対象とする系は、従来よりの銅酸化物系が中心となる。しかし、その中でもより新規な系、例えば現在まで全く発見されていないアルカリ金属を含む系等に挑戦する。また、中期的には、銅を含まない酸化物系、非酸化物系へと探索の範囲を広げる。

(b) キャラクタリゼーション

新しい超伝導体の探索・開発を推進するためには、合成試料のキャラクタリゼーションを迅速かつ的確に行う必要がある。このために、X 線回折、電子線回折、格子像観察、中性子回折等を実施する。

(c) 物性

超伝導の確認のために、直流磁化率、電気伝導度の測定を実施する。また、粒内 J_c を決定するための M-H 曲線及び磁場低抗の測定、キャリアー数を推定するためのホール係数の測定等を実施する。その他の重要な物性、例えば、NMR、光電子分光、光物性等も物性研究者との協力の下に適宜実施する。所内で対応できないものについては、試料提供の形で所外研究者の協力を得る。

3) 期待される効果

数百の高温超伝導体が見つけれられている現在でもなお、新規な超伝導相の開発は、超伝導研究の中心的課題の一つである。研究の転機は、非常にしばしば新たな物質の発見によってもたらされるからである。本課題においても以下の効果を期待している。

(i) 高 T_c 、高 J_c の新しい超伝導体の開発が実現すれば、基礎から応用に至るまでおおきな波及効果を及ぼす。

(ii) 現在のところ高温超伝導のメカニズムはよくわかっていない。従って、なぜ酸化物超伝導体の T_c が高いか、その上限はあるか等、きわめて重要な問題が未解決のまま残されている。新しい超伝導体の発見は、こうした基礎的研究の進展への大きな契機となる可能性がある。

(iii) 酸化物超伝導体の現象理論も現状では決して十分とは言えない。例えば、高温超伝導体では、従来の理論では説明できない特異な磁束構造が観察されており、それと、磁場印加下での低い J_c との関連が注目されている。新しい、超伝導体の発見はこうした現象理論の展開にも大きく寄与すると考えられる。

超微細特殊実験棟の紹介

超微細特殊実験棟建設分科会主査 石井 紀彦

本実験棟は、無機材質の超微細構造解析に関する研究を推進することを主たる目的として、平成7、8年度の2年間をかけて建設された。延べ面積約2100平方メートルの3階建ての建物で、1階は実験室として、また、2階及び3階については、北側は実験室として、南側は居室仕様の研究室、会議室等として利用できるように設計されている。

当所では、新材料の創出に必要な超微細構造解析技術の高度化を目的として「超微細構造解析ステーション」が平成8年度に発足しており、また、プロジェクト研究「超微細構造解析技術研究」が平成7年度から平成11年度までの計画で進行している。このプロジェクト研究に必要な実験装置として、本実験棟1階北側の4ユニットの実験室には、原子識別電子顕微鏡、磁束ピン止め機構解析装置等、電子顕微鏡技術の開発に関する装置が設置される予定である。この実験室は、実験の障害になる床面のわずかな振動をできるだけ除くため、電子顕微鏡をのせる床は建物本体と切り離し、独立の基礎としてある。また、2階北側の実験室4ユニットには、超低速粒子ビーム動的表面解析装置、単原子積層装置、中性ビーム装置等、表面解析技術の開発に関する装置が設置される予定である。

実験室としては、この他に3階に5ユニット、2階、1階に各々1ユニットがあり、これらは構造解析、物性

測定関係の装置で、今後導入が予定されているもの等の設置場所にあてられる予定である。また、2階、3階の南側の部屋は、主として、超微細構造解析研究に携わる研究者の居室、会議室としての使用を予定しているもので、居室は居住性を考慮して、壁面収納庫、パーティション等の設備を備えている。

本実験棟は、既設の先端機能性材料研究センター棟、現在建設中の新しい研究棟（先端無機材質研究棟）とともに、中期的な展望に基づく建設計画にそって、建設位置等が決められたものであり、これらの3棟の研究棟及び既設の研究本館とは、2階部分の連絡通路で結ばれる予定である。



平成9年度研究課題

平成9年度においては、新たに3つのグループの再編成を行い、これを含めて13の研究グループと二つのステーション、二つのセンターにより、これらの研究を効率的、組織的に遂行します。

更に、これまで得られた成果の応用化を促進するため、上記の経常研究に加えて、3テーマの特研（無機材質特別研究）その他の特定研究を行っていきます。

グループ等における研究（経常研究）

□内は、再編成グループ。

第1研究グループ（イットリア： Y_2O_3 ）

- (1) 粉末合成及び焼結に関する研究
- (2) 焼結体の物性に関する研究
- (3) 単結晶合成に関する研究
- (4) 薄膜に関する研究

第2研究グループ（銅族複合カルコゲナイド：

$Cu-M-X$ ）

- (1) 相関係及び合成に関する研究
- (2) 構造及び相転移に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第3研究グループ（サイアロン： $Si-M-Al-O-N$ ）

- (1) 焼結機構および製造プロセスに関する研究
- (2) 組織評価に関する研究
- (3) 機械的特性の発現機構に関する研究

第4研究グループ（バリウムペロプスカイト： ABO_3 ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 評価と物性に関する研究

第5研究グループ（珪酸塩マクロモレキュル： $R(A1, Si)On$ ）

- (1) 高純度合成及び単結晶化に関する研究
- (2) 無機イオン及び有機化合物との諸反応に関する研究
- (3) 構造、物性に関する研究

第6研究グループ（希土類オルソアルミネート：

$RAIO_3$ 、ただしR： $La-Lu, Y$ 及びSc）

- (1) 物性に関する研究
- (2) 単結晶育成に関する研究
- (3) 陽電子消滅法等を用いた評価に関する研究

第7研究グループ（ルテニウム、チタン）酸塩： $A-(Ru, Ti)-M-O$ ）

- (1) 合成と相関係に関する研究

- (2) 物性に関する研究
- (3) 化学的性質に関する研究

第8研究グループ(MX₂型ポスト化合物誘導体: R_xMX₂)

- (1) ホスト化合物の合成に関する研究
- (2) 誘導体の合成に関する研究
- (3) 諸特性評価と機能に関する研究

第9研究グループ(VI族酸化物ガラス: MO_x・RO_y Glass)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 構造状態及び状態変化に関する研究
- (3) 物性及び機能に関する研究

第10研究グループ(リン酸炭酸カルシウム:

- Ca(PO₄)_x(CO₃)_y・nH₂O)
- (1) 無機素材の構造組成制御と結晶化学評価に関する研究
 - (2) 有機無機複合体の創製要素技術に関する研究
 - (3) 電子状態の解析と設計に関する研究

第11研究グループ(高压安定超伝導体:

- MA₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3})
- (1) 合成及びキャラクタリゼーションに関する研究
 - (2) 物性に関する研究

第12研究グループ(希土類多ホウ化物: REB_n)

- (1) 新物質探索と単結晶育成に関する研究
- (2) バルク物性に関する研究
- (3) 表面物性に関する研究

第13研究グループ(光誘起屈折性結晶: Bi_{1/2}[Ge, Si]O₂₀)

- (1) 結晶化学に関する研究
- (2) 結晶合成に関する研究
- (3) 結晶評価に関する研究

超高压カステーション

- (1) 大容量超高压力発生システムの開発と利用に関する研究
- (2) 超高压力発生及びその場観察技術の開発に関する研究

超微細構造解析ステーション

- (1) 電子顕微鏡解析技術に関する研究
- (2) 粒子ビーム表面解析技術に関する研究
- (3) 放射光解析技術に関する研究

未知物質探索センター

- (1) 固体内結合状態の解明、構造予測及び物性予測に関する理論的研究
- (2) 未知物質創製のデザイン及び創製
- (3) 物質データの体系化に関する研究

先端機能性材料研究センター

- (1) 機能性スーパーダイヤモンド研究の推進
- (2) 基盤技術の開発

特別研究官 I

- (1) 硬質物質の微細構造の観察および生成条件の解明
- (2) 結晶微細構造を利用した新規物質の予知技術の開発

特別研究官 II

- (1) 内外におけるスーパーダイヤモンド研究の動向調査
- (2) n型半導体ダイヤモンドの合成と評価に関する研究

新超伝導材料の研究開発の推進

(超伝導材料研究マルチコアプロジェクト第II期)

1. 材料化基礎コア

- (1) 新物質探索に関する研究
- (2) 単結晶育成に関する研究
- (3) 薄膜作製に関する研究
- (4) 表面改質に関する研究

2. 構造解析コア

- (1) 局所構造に関する研究
- (2) バルク構造に関する研究

インテリジェント材料の研究開発の推進

1. 生体活性セラミックスの創製に関する研究

- (1) 生体から受ける受動作用に応答する新材料創製に関する研究
- (2) 生体へ作用する能動的機能を有する新材料創製に関する研究
- (3) 表面状態と生化学反応活性の分子論的解明に関する研究

2. 外的条件により自己変成する材料に関する基礎研究

- (1) 外的条件に誘起された材料の自己寿命化の研究
- (2) 外的条件に誘起される材質変化とその機能化に関する研究

微小重力下における材料創製研究の推進

微小重力下における核形成制御に関する研究

- (1) 現象研究
- (2) 制御技術の開発
- (3) 微小重力環境の利用

機能性スーパーダイヤモンド研究

- (1) cBN薄膜化技術の開発に関する研究
- (2) 単結晶ダイヤモンド膜の合成技術の開発に関する研究
- (3) 特性評価技術の開発に関する研究

超微細構造解析技術研究

- (1) 極表面解析技術の開発
- (2) 界面構造解析技術の開発
- (3) 試料処理基盤技術の開発

第3世代光源を利用した材料の超精密解析に関する研究

- (1) ビームライン整備
- (2) 利用解析技術の研究

無機材質特別研究

1. 地球環境親和型材料としての粘土・有機複合新素材の研究

- (1) 粘土・有機物複合体の合成と性質に関する研究
- 2. チタン酸塩関連セラミックスの触媒機能に関する研究

(1) 触媒材料の合成/改質及び基礎属性の評価に関する研究

- (2) 触媒機能の評価に関する研究

3. セラミックスの塑性加工に関する研究

- (1) 微粉末の調製と評価に関する研究
- (2) ナノセラミックスの作製に関する研究
- (3) セラミックスの塑性変形と加工に関する研究

平成9年度予算の概要

(単位：千円)

事 項	年 度	平成8年度 予 算 額	平成9年度 予 算 案	差 引 増 △ 減 額	備 考
		④ 449,000		④△ 449,000	
(項) 科学技術庁試験研究所 (A)		2,974,070	3,183,672	209,602	対前年度比 107.05%
(事項) 無機材質研究所に必要な経費		2,149,811	2,239,454	89,643	対前年度比 104.17%
1. 人件費		1,485,509	1,502,263	16,754	
(1) 既設定員分		1,485,509	1,499,276	13,767	
(2) 新規増員分		0	2,987	2,987	増員分 研究職 2 G 1人
2. 特別経費		664,302	737,191	72,889	対前年度比 110.97%
(1) 経常事務費		408,861	435,587	26,726	
(イ) 一般管理運営		101,641	119,068	17,427	
(ロ) 研究部門運営		293,470	302,769	9,299	
(ハ) 研究文献図書整備		10,493	10,493	0	
(ニ) 研究に関する基礎調査		3,257	3,257	0	
(2) 官庁会計データ通信システム		4,302	4,377	75	
(3) 受託研究		1,210	1,210	0	
(4) 特定設備運営		115,327	159,669	44,342	
(5) 研究設備整備		64,734	64,734	0	
(6) 無機材質特別研究		69,868	69,554	△ 314	
(7) 研究開発課題等の評価		0	2,060	2,060	
		④ 449,000		④△ 449,000	
(事項) 重粒子線がん治療装置の研究 開発等に必要な経費		824,259	944,218	119,959	対前年度比 114.55%
1. 大型材料科学技術研究設備整備		④ 261,000		④△ 261,000	
2. 新超伝導材料共同研究推進		100,134	259,559	159,425	
3. 新超伝導材料共同研究設備整備		1,447	1,447	0	
4. インテリジェント材料研究の推進		208,956	255,859	46,903	
5. 微小重力下における材料創製研究 の推進		128,664	36,704	△ 91,960	
6. 機能性スーパーダイヤモンド研究		25,885	16,527	△ 9,358	
7. 機能性スーパーダイヤモンド研究		255,603	194,962	△ 60,641	
8. 超微細構造解析研究の総合的推進		④ 188,000		④△ 188,000	
9. SRを用いた研究及び施設設備の総合的推進		103,570	136,629	33,059	
10. SRを用いた研究及び施設設備の総合的推進		0	42,531	42,531	
(項) 科学技術庁試験研究所施設費 (B)					
(事項) 科学技術庁試験研究所施設整備に必要な経費		1,915,668	2,006,195	90,527	対前年度比 104.73%
合計 ((A) + (B))		④ 4,889,738	5,189,867	④△ 300,129	対前年度比 106.14%
(項) 国立機関原子力試験研究費		54,777	58,121	3,344	対前年度比 106.10%
(項) 科学技術振興調整費		747,988	—	—	
(項) 科学技術振興費					
(事項) 官民特定共同研究に必要な経費		22,000	—	—	

外部組織からの予算

戦略的基礎研究(科学技術振興事業団)	72,220	—	—	
--------------------	--------	---	---	--

(注) 平成9年度の科学技術振興調整費、科学技術振興費及び戦略的基礎研究推進事業は未確定。

ニホウ化タングステン単結晶の育成法

発明者

大谷茂樹 (第12研究グループ主任研究官)

石沢芳夫 (第12研究グループ総合研究官)

竹ノ内智 (研究支援室精密分析技術係主任)

出願番号 特願平6-263225号

出願日 平成6年10月3日

公開番号 特開平8-104599号

公開日 平成8年4月23日

W-B系におけるε相は、X線粉末解析と化学分析の結果から“W₂B₅”相として広く知られている。単結晶を用いた解析はWB₂相であると指摘するが、無視されてきた。それは、結晶組成 (B/W=1.9) と粉末組成 (B/W=2.2-2.5) が大きく異なり「両者は同じ化合物であるのか」との疑問と共に、粉末としての利用が多かったためである。

この物質は、高温構造物や複合体の強化材、さらに長寿命・高輝度電子放射材料への利用が期待されており、そのためには高品質で大型の単結晶を育成する必要がある。本発明は、フローティング・ゾーン (FZ) 法によるこの良質単結晶の育成に関するものである。

FZ法では融帯組成の制御により結晶相の組成領域を決めることが可能である。ε相の組成領域はB/W=1.77-1.97と決定され、酸素不純物によりその領域がホウ素過剰側に広がることが判明した。その結果、W₂

B₅相は、WB₂生成過程における中間生成物であることが明らかになった。従って、ここでは“ニホウ化タングステン単結晶の育成法”とした。

WB₂相は、図1に示すように、約2400℃において一致溶解する。従来の育成法では、一致溶解組成をもつ融帯 (●) より結晶を育成するが、亜粒界 (数度以下の結晶方位のずれ) を多く含む良質な結晶が得られない。

本特許では、融帯組成 (○) を2.5から4に制御することで、従来法より200度低い育成温度において、亜粒界を含まない良質な単結晶 (△) が得られる。即ち、本特許は、融帯組成の制御することにより育成温度を低下させ結晶の良質化を図る方法を提供するものである。

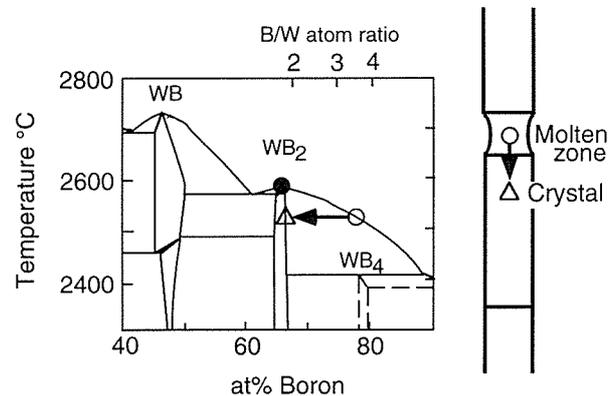


図1 W-B系相図とFZ法

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4379	Molecular adsorption of oxygen on transition-metal carbide	相澤 俊・速水 渉 左右田龍太郎・大谷 茂樹 田中 高穂・石澤 芳夫	Surface Science 357-358, 645-650, 1996
4380	Influence of silica content on liquid phase sintering of silicon carbide with yttrium-aluminum garnet	Y. W. Kim・三友 護 J. G. Lee	Journal of Ceramic society of Japan 104, 816-818, 1996
4381	LiNbO ₃ の不定比欠陥と光学特性	北村 健二・古川 保典 井伊 伸夫	応用物理 65, 931-935, 1996
4382	Protic conduction in cubic and hexagonal HZr ₂ (PO ₄) ₃ crystals	太田 正恒・小野 晃	Journal of Materials Science Letters 15, 1487-1488, 1996
4383	Rapid quench formation of E-BN from shocked turbostratic BN precursors	行木 啓記・関根 利守 小林 敬道・O. V. Fatyanov 佐藤 忠夫・田代 優	Journal of Materials Science Letters 15, 1492-1494, 1996
4384	Effect of composition on the oxygen tracer diffusion in transparent yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics	坂口 勲・羽田 肇 田中 順三・柳谷 高公	Journal of the American Ceramics Society 79, 1627-1632, 1996
4385	ゾル・ゲル法	和田 健二	湿式プロセスハンドブック 179-194, 1996
4386	Hydrogen molecules in crystalline silicon treated with atomic hydrogen	K. Murakami・N. Fukata S. Sasaki・K. Ishioka M. Kitajima・S. Fujimura J. Kikuchi・羽田 肇	Physical Review Letters 77, 3161-3164, 1996

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4387	First-principles studies for the α -Sn/InSd(111) A heterojunction interface	山本 一雄・小林 一昭	Surface Science・357-358・340-344・1996

メ	モ
---	---

人事異動

芝田 研爾 (第2研究グループ主任研究官) 定年退職	上村揚一郎 (第3研究グループ主任研究官) 第3研究グループ主任研究官に配置換
本間 茂 (第13研究グループ主任研究官) 定年退職	佐藤 忠夫 (特別研究官) 第3研究グループ主任研究官に配置換
石沢 芳夫 (第12研究グループ総合研究官) 辞職	田中 英彦 (第3研究グループ主任研究官) 第3研究グループ主任研究官に配置換
佐々木昭吉 (管理部庶務課人事係長) 辞職 (4/1 海洋科学技術センター) (平成9年3月31日付)	西村 聡之 (第3研究グループ研究員) 第3研究グループ主任研究官に昇任
横山 政人 (科学技術庁長官官房秘書課) 管理部庶務課人事係長に昇任	井上善三郎 (第3研究グループ主任研究官) 第4研究グループ主任研究官に配置換
野崎 秀子 (管理部庶務課厚生係主任) 金属材料技術研究所へ出向	室町 英治 (第11研究グループ主任研究官) 第11研究グループ総合研究官に昇任
関 容子 (管理部会計課契約係主任) 管理部庶務課厚生係主任に配置換	加藤 克夫 (第11研究グループ総合研究官) 第11研究グループ主任研究官に配置換
小嶋 数男 (管理部会計課専門職) 科学技術庁に出向	小野 晃 (第11研究グループ主任研究官) 第11研究グループ主任研究官に配置換
関 健二 (防災科学技術研究所管理部会計課専門職) 管理部会計課長補佐に転任	内田 吉茂 (第11研究グループ主任研究官) 第11研究グループ主任研究官に配置換
棒田富美子 (管理部企画課情報図書係主任) 管理部企画課情報図書係長に昇任	毛利 尚彦 (第11研究グループ主任研究官) 第11研究グループ主任研究官に配置換
山下 信雄 (科学技術政策局政策課企画室専門職) 管理部企画課交流係長に併任 管理部企画課情報図書係長の併任解除	菅家 康 (第11研究グループ主任研究官) 第11研究グループ主任研究官に配置換
和田 弘昭 (第2研究グループ主任研究官) 第2研究グループ総合研究官に昇任	川嶋 哲也 (第11研究グループ研究員) 第11研究グループ研究員に配置換
石井 紀彦 (第2研究グループ総合研究官) 第2研究グループ主任研究官に配置換	木村 茂行 (総括無機材質研究官) 第12研究グループ総合研究官に併任
佐伯 昌宣 (第2研究グループ主任研究官) 第2研究グループ主任研究官に配置換	岡田 勝行 (先端機能性材料研究センター研究員) 先端機能性材料研究センター主任研究官に昇任
小野田みつ子 (第2研究グループ主任研究官) 第2研究グループ主任研究官に配置換	加茂 睦和 (先端機能性材料研究センター主任研究官) 特別研究官に昇任
野崎 浩司 (第2研究グループ主任合研究官) 第2研究グループ主任研究官に配置換	森 利之 第1研究グループ主任研究官に採用
山本 昭二 (第11研究グループ主任研究官) 第2研究グループ主任研究官に配置換	ファティ クーリー 第8研究グループ主任研究官に採用
丹所 正孝 (第2研究グループ研究員) 第2研究グループ研究員に配置換	デミトリ ゴルバーク 超微細構造解析ステーション主任研究官に採用
三友 護 (第3研究グループ総合研究官) 第3研究グループ総合研究官に配置換	三留 正則 超微細構造解析ステーション研究員に採用
	ファン シャーポー 先端機能性材料研究センター主任研究官に採用

(以上、平成9年4月1日付)

所内一般公開

4月17日（木）科学技術週間の一環として、超高圧分解能高圧電子顕微鏡、大容量超高圧力発生装置等の研究施設の一般公開を行った。



特別公開

4月19日（土）科学技術週間の一環として、小中学生を対象にして特別公開（科学実験教室）を行った。



研究会

年月日	研究会名	題 目
9. 1. 24	第5回超微細構造解析研究会	イオンビーム・固体相互作用研究における計算機シミュレーション
9. 2. 12	第6回超微細構造解析研究会	多結晶金属基板上への単純な有機シラン分子の吸着び
9. 2. 14	第8回先端材料研究会	溶液法によるダイヤモンド状薄膜の合成
9. 2. 17	第6回生体活性材料研究会	免疫とアパタイト
9. 2. 18	マルチコア研究ワークショップ	最近の超伝導材料の研究成果
9. 2. 21	第7回超微細構造解析研究会	電子エネルギー損失分光法の最近の進歩と応用
9. 2. 24	第7回生体活性材料研究会	アパタイトの生化学反応について
9. 2. 25	第8回超微細構造解析研究会	「イオン散乱による」薄膜成長過程のその場観察、および酸化物表面に分散させた遷移金属触媒のサポート効果

年月日	研究会名	題 目
9. 3. 3	第69回結晶成長研究会	フォトリフラクティブ効果の応用と材料の問題
9. 3. 7	第9回バナジン酸研究	Structural and electronic properties of low-dimensional metallic compounds
9. 3. 14	第9回超微細構造解析研究会	Surface analysis with scanning tunneling and atomic force microscopy
9. 3. 18	第10回バナジン酸研究会	バナジウム酸化物系化合物の水熱合成と構造
9. 3. 19	第12回微細構造研究会	Sm-Fe-N磁性体の保磁力と微構造

運営会議

2月27日第133回運営会議が

- 1) 無機材質研究所長期計画の見直しについて
- 2) 平成9年度業務計画（案）について
- 3) 平成9年度予算（政府案）についての議題で開催された。

発行日 平成9年5月1日 第163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

