

無機材研ニュース

第48号

昭和52年12月

衝撃圧力によるダイヤモンド粉末の合成

衝撃波が科学的研究の手段として、また衝撃波によって発生する圧縮波を物質合成の目的に実用化し始めたのは比較的新しいことで、ダイヤモンド、高压相の窒化ほう素、ルチル型二酸化けい素（ステショバイト）などが合成されている。

固体にその動的降伏強さ以上の衝撃を加えると弾性波と塑性波の二重構造をもった波動を生じ、更に強い衝撃を与えると塑性波の速度が弾性波を凌駕し単一衝撃波を形成する。この衝撃波の波面のすぐ背後では一様な高压、高温、高密度の状態が実現し、前面の状態とは異なった不連続の圧縮状態が生ずる。静的高压は圧力媒体を狭いところに閉じこめて、徐々に圧縮して超高压力を発生する方法であるが、これと根本的に異なる点はマイクロ秒程度の短時間に超高压、超高温を固体に与えることがで

きる。その圧力の持続時間は非常に短い。また1 Mbarを越える超高压を容易に発生することができるなどである。

Alder等は黒鉛を衝撃圧縮しその圧縮曲線から400～600kbarまで加圧するとダイヤモンドの密度まで圧縮されることを推定している。しかしながら現実にはこの値以上の衝撃圧縮を加えても単純にはダイヤモンドに変換しない。現在、黒鉛に1 Mbarの衝撃圧縮を加えても10数%程度の変換率しか得られないのが実状である。

衝撃圧縮によるダイヤモンドの合成は極限状態における合成であるので、これを行う際に幾多の問題がある。(1)まずこの合成に適した炭素材料を開発することである。(2)強力な衝撃波の発生、(3)衝撃圧縮から開放された後、高温状態にある生成ダイヤモンドの逆転移の阻止、(4)衝

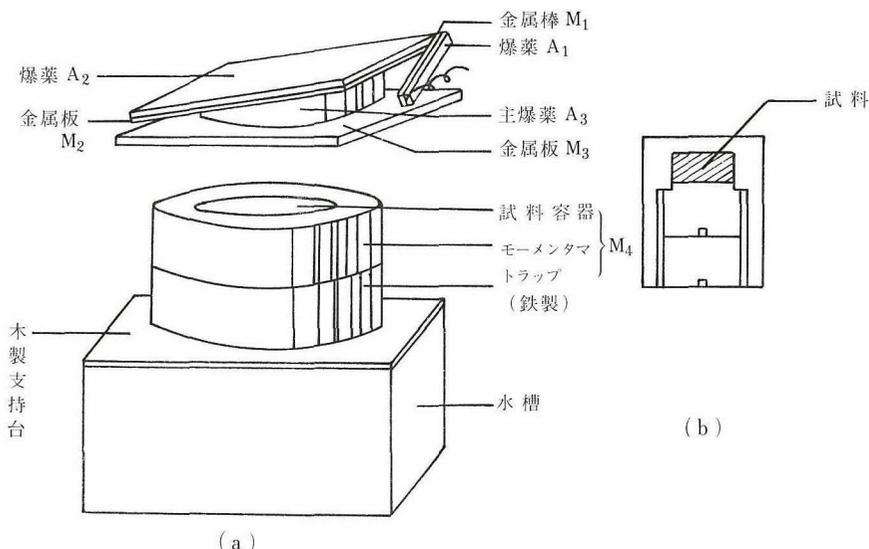


図1 マウストラップ法によるダイヤモンドの衝撃合成の(a)配置図と(b)試料容器

撃圧縮を有効に試料に伝達するための衝撃インピーダンスのマッチング、(5)試料の回収などの問題がある。

固体に衝撃波を発生させるためには強力なエネルギー源が必要である。これには(1)爆薬と試料を密着させ、爆薬が爆轟したときに発生する衝撃波を直接試料に伝える方法と、(2)爆薬、又はガス銃によって加速した飛翔体の衝突によって発生する衝撃波を利用する方法がある。この他コンデンサーの放電などの電気エネルギーの利用がある。(1)の直接法は試料に発生する衝撃波が爆薬の特性に依存するため、1Mbarを越える超高圧力を発生することが困難であるが、(2)の飛翔体法はその運動量が極めて短時間に標的に移送されるので、直接法よりもはるかに高い10Mbar程度の衝撃圧縮を発生することが可能である。

図1は衝撃圧縮によるダイヤモンドの合成実験に用いた平面爆轟波の発生方法、並びに試料の構成を示す。その形態からマウストラップ法と呼ばれている。この方法は広い面積に強力な平面衝撃波を発生することができる点ですぐれている。

この飛行板法は金属棒と貼り合わせた爆薬 A_1 を電気雷管を用いて起爆し、金属棒 M_1 を飛ばして爆薬 A_2 を起爆させる。更に M_2 を飛ばして主爆薬 A_3 を全面同時に起爆させ、平面衝撃波を M_3 に与える。 M_3 はその圧力波形に応じた速度で飛行し、試料容器のある M_4 に全面同時に衝突して平面衝撃波を試料に与える。この実験で問題となる点は試料の回収である。図1に示すように多重構造による運動量のトラップと、水中打込みとを併用し、試料容器を破壊することなく回収できる。水中打込みは衝撃圧縮により高温となっている試料容器を急冷し、生成したダイヤモンドの逆転移を防ぐ効果ともなる。

衝撃圧縮によるダイヤモンドの合成において、大きな問題は高圧相の凍結にある。この合成法は短時間に低密度の黒鉛から高密度のダイヤモンドに転移する過程で大きな体積変化が起る。それに伴って断熱圧縮により高温を発生する。生成したダイヤモンドは衝撃圧縮から開放された後も高温状態にある。この残留温度を急速に黒鉛化を起さない温度領域まで冷却する必要がある。例えばマックイーンの実験結果によるとタングステンに1.2Mbarの圧力を加えると、1,092℃の高温を発生し、圧縮から開放された後700℃の温度が残留する。錫はおのおの9,017℃、2,147℃であり、また銅はおのおの2,028℃、983℃である。衝撃圧縮後、高圧相を大気圧下に凍結して取り出すためには出発物質を冷却媒体となる金属マトリックス中に分散し、それを緻密に成形したものを試料として用いている。冷却媒体となる金属に要求される性質は衝撃インピーダンス $\{(\text{物質の密度}) \times (\text{物質中を通過する衝撃波の速度})\}$ の値が試料のその値に近いこと、熱容量が大きいこと、衝撃圧縮によって冷却媒体自身の温

度上昇が小さいことなどである。一般に銅、鉄などが用いられている。

衝撃圧縮による黒鉛からダイヤモンドへの固相-固相転移はマイクロ秒程度の短時間に起る転移であるため、その過程は黒鉛結晶の六角網平面の層間の縮みと、ずれによって起るもので、炭素原子の拡散を考慮する必要はないと考えられている。その骨子は隣接する原子が何らかの連携を保ちながら原子配列が変換するマルテンサイト変態的な転移で起るという考えが支配的である。したがってその転移機構はそれらの結晶構造と関連して論ぜられている。図2、図3はその過程を模式的に示したものである。その一つは黒鉛からダイヤモンドに転移する過程で中間の構造として菱面体黒鉛が生成する機構である。

黒鉛には六方晶黒鉛と菱面体黒鉛とがあり、これらの結晶構造の相違は六角網平面が、前者はABC型、後者はABC型の積み重ねである。菱面体黒鉛は不安定相で、天然の六方晶の黒鉛単結晶中に数%程度含まれている。またこれを摩細するとc軸方向の積み重なりが乱れると共に菱面体黒鉛の含有量が增大することが知られている。この黒鉛をc軸方向から圧縮すると、図2に示すようにその長さが縮むと同時に六角網炭素環を作る炭素原子が交互にc軸方向にわずかに変位して、立方晶ダイヤモンドに転移する。黒鉛の六角網平面が立方晶ダイヤモンドの(111)面となる。他は六方晶黒鉛から立方晶ダイヤモンドに転移する過程で、中間的な段階として六方晶ダイヤモンドが生成する機構である。六方晶黒鉛をc軸方向から圧縮すると、その長さが縮むと同時に、六角網炭素環を作る炭素原子が図3のように連携しておのおの矢印の方向に変位すると六方晶ダイヤモンドが生成する。黒鉛の六角網平面は六方晶ダイヤモンドの(0001)面と垂直となる。この六方晶ダイヤモンドは衝撃圧縮、静的高温・高圧下の直接転移で合成されたダイヤモンド、あるいは隕石中に発見されているが、鉱区、その他の方法で合成されたダイヤモンド中には発見されていない。

上記のようなマルテンサイト変態的な転移機構に対する反論もある。その根底には衝撃圧縮は極めて短時間に弾性限界をはるかに越える応力を固体に加えるため、衝撃圧縮状態下の固体はあたかも流体のような挙動であるとし、その転移過程の中間段階として流体的な相の存在を肯定する考え方である。また静的高温・高圧下での直接転移において、結晶性の良い黒鉛が必ずしもダイヤモンドへの変換率がすぐれていない。例えば結晶の発達が悪く、層面の重なりが不規則にずれているカーボンプラックが高い変換率を示す。これに反して、人工黒鉛はその変換率が著しく悪い結果が得られている。このように炭素からダイヤモンドの転移は出発物質となる炭素の高次構造と密接な関係があり、数個の複雑な経路が

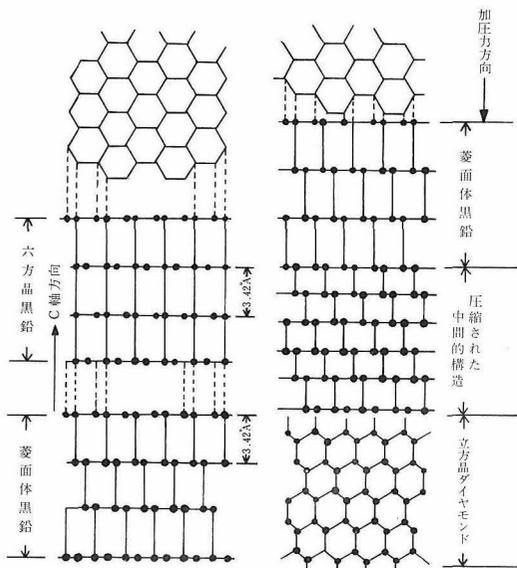


図2 菱面体黒鉛から立方晶ダイヤモンドに転移する過程の結晶構造的な説明

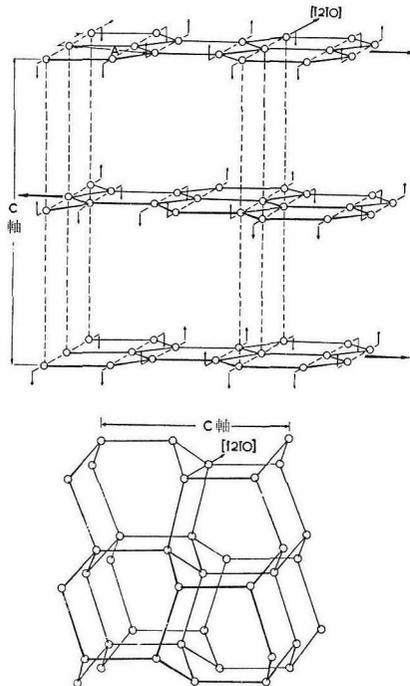


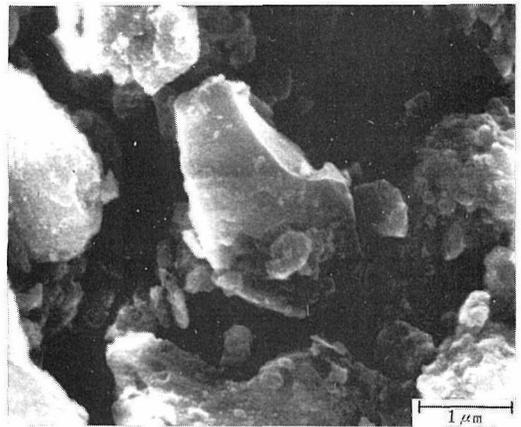
図3 六方晶黒鉛から六方晶ダイヤモンドへ転移する過程の結晶構造的な説明 (a)六方晶黒鉛 (b)六方晶ダイヤモンド

であると推論されているが、それぞれの特徴を満足に記述されるに至っていない。

従来、衝撃圧縮によるダイヤモンドの合成の出発物質はマルテンタイト変態的転移を意識して、天然の良質な高密度黒鉛が主として用いられている。筆者等は直接転移の機構の解明を目的として、特に乱れた構造を持つ炭素、特にガラス状炭素を出発物質として、ダイヤモンドの合成に関する研究を進めている。ガラス状カーボンに機械的特性や破断面の外観などはガラスに類似しており、黒鉛と比較して密度は低い、強度、硬度はその数倍程度高い。その構造に関してはまだ未解決の多くの問題を残しているが、基本的には層状構造を持ち、その層面は著しく湾曲、屈折し、また炭素の四面体結合、鎖状結合が存在し、これらが三次元的に結合していると考えられている。最近、電子回折によって、黒鉛ダイヤモンド、あるいはchaoiteなどの結晶の存在が確認されるなど、特異な性質を有する炭素である。

ガラス状カーボンを出発物質とした直接転移の実験において、特筆すべきことはダイヤモンドへの変換率がすぐれており、高密度黒鉛を用いた既往の実験結果の数倍にも達する変換率を得られること(約0.9Mbar)。また未転移の炭素を容易に分離でき、白色に近いダイヤモンド粉末を得ることができるなどである。またマルテンサイト変態的な転移機構を否定するような実験結果を得ている。図4は約0.9Mbarの衝撃圧縮を加えて合成した立方晶ダイヤモンドの粉末写真を示す。衝撃圧縮によって合成されたダイヤモンド、高压相窒化ほう素の粉末は、これらの焼結体を作製する出発原料としての利用が期待されている。

(a)



(b)

図4 衝撃圧縮によって合成された立方晶ダイヤモンド粉末写真

第4回国際焼結円卓会議に参加して

第9研究グループ総合研究官 下平 高次郎

今回図らずも再度ユーゴスラビアで開催される国際焼結円卓会議に参加することができた。会議場になったパレスホテルのあるドブロクニクは前回の開催地ヘルセクノビの北数キロに位置し、ここも美しいアドリア海に面した観光地である。城壁に囲まれた旧市街はルネッサンス時代そのままのたぐいまれな残っており、外国から毎年多くの観光客がここを訪れている。

この国は東欧圏に属してはいるが、西側諸国との接触は密で、ビザなしで入国することができ、最近特に観光に力を入れている。聴くところによると、新しいホテルはほとんど米国の資本により経営されているとのことである。そのためかホテルは立派になったが、宿泊代はかなり高い。それでパレスホテルに予約した参加者の幾人かは二晩目から他のホテルに宿泊を変えたようである。民宿ならば、朝食付き10ドルで宿泊できる。交渉次第では更に安くなるらしい。空港からくるバスの終着点にこれらの民宿経営者が10人ぐらい待ちかまえており、外国人と見れば片言の英語で勧誘してくる。

若干の不便を覚悟すれば民宿の利用も悪くはないらしい。

さて、会議第1日目はホテルの野外宴会場における盛大な歓迎レセプションではじまった。4年前にこられた粉末冶金の大家Lenel教授、セラミックス関係のPask教授が見られなかったのはややさみしい感じがした。

また、ソ連のSamsonov博士とカリフォルニア大学のFulrath教授が他界されたので、両博士の遺業を称える特別講演が行われた。

ノートルダム大学のKuczynski教授は益々元気で、盛んに会議のリーダーシップをとっていた。

老大家であるHausner博士は4年前と同様焼結の定義について講演され、新しい定義を提唱して聴衆に多大の感銘を与えた。

講演は総て次の六つに分類されている。

(1)一般焼結理論、(2)金属の焼結、(3)酸化物の焼結、(4)活性化及び液相焼結、(5)多成分系の焼結、(6)新しい焼結材料の製造と物性。

今回酸化物関係の報告が9件もあることから、新しく酸化物の焼結という項目が加えられた。焼結研究の対象物質は粉末金属からセラミックスへ移ってきたように思える。各国が提出した講演件数はそれぞれ、ソ連17、米国5、西ドイツ5、フランス10、ユーゴスラビア9、日本3、ポーランド4、オーストラリア3、西ドイツとユーゴスラビア(連名)4、その他となる。

こんど特に目についたのは、ユーゴスラビアの研究者が西ドイツの大学や研究所へ留学して研究したことがかなり良い研究業績に結びついている事実である。留学した研究者が直接手を触れた装置や器具は、帰国後にそれらの装置を買いたくなるであろうという西ドイツ側の期待もあるらしい。

会議後西ドイツの研究所や大学を訪問したが、外国人留学生の多いのには驚く。彼らもまた帰国すれば慣れ親しんだ西ドイツの装置等を買うことにもなろう。

カールスルーエ大学ではここ数年来ベトナム人留学生が急増したとのことである。これは政治体制の変化も影響しているのかも知れない。

数多くの研究論文の中で最も興味のあるのは、活性化焼結と液相焼結であった。特に西ドイツのHuppmann博士のアルミナ球とガラスを使用した液相焼結のモデル実験には数多くの質問とコメントが寄せられた。ここでもKuzynski博士が飛入りでコメントを述べ、問題の核心に触れた自説を述べて、まだ第一線の研究者である自負と自信を示された。このように外国の教授は自分自身が研究しているのだという明確な証拠を示さざるを得ないきびしさを持っている。

今一つ感じたことは、西ドイツの各研究所は立派なマシンショップを持ち、そこで種々の装置を設計製作し得る体制ができているということである。技術員は自分の技術に自信と誇りを持ち研究員と対等の立場に立って仕事をし、決してお互いの領分を犯さないという態度を堅持している点は感心する。既成品ならば容易に購入でき、試作的は装置がなかなかできない我が国の研究所の現状に照らし合わせ、まことに羨ましい次第である。



第4回国際焼結円卓会議風景

第6回国際高圧会議に出席して

第5研究グループ総合研究官 岡井 敏

今回の出張は主として、コロラド州立大学で開かれた第6回国際高圧会議（7月25日～29日）への出席であったが、私はとりわけダイヤモンドアンビル（以下DAと略記）に焦点をしばって過すつもりであった。京都で会議が開かれたのが74年。そのときNBSのPiermariniがDAで50万気圧を出したと発表して非常に注目を集め、その後Carnegie InstitutionのBellとMaが100万気圧以上の圧力をやはりDAで出したが、私たちは種々の事情でこの方面の研究がおくれていたからである。

さて、今回の会議の唱い文句は“産業と研究への高圧技術の応用、開発”ということで論文が募集された。発表論文300余り、参加者は約400名。連日6、7会場でパラレルセッションが開かれた。したがって全体を概観して、というようなことはいいにくい、特に目覚しい圧力発生、装置開発というようなものは見当らなかったように思う。その意味では唱い文句には必ずしも充分に応えられていないようでもあるが、やはり“研究への高圧技術の応用”は着実に進んでいる。それはDAを使っただけの研究の発展に見られる。高温高圧の発生はもとより、X線、光学、メスパワーなどの測定に非常に有用な装置であることが示された。私たちの発表は二つあって、一つは装置の実験と解析、もう一つは相転移の問題。後者は、一軸性を伴う加圧という点と、単結晶による相変態研究という点に、“高圧技術の開発”という意味をもたせたつもりであるが、これは将来DAでの仕事に繋がる問題である。

DAで確実に百万気圧発生が示されたからであろうか、百万気圧、あるいは数百万気圧を要すると思われる水素金属化、ダイヤモンドの金属化の実験研究は、今回見当らなかった。むしろ、現在までに得られた種々のデータをもとに、高圧発生のための問題点がより深く論じられるようになったと思われる。もちろん目ざすところは、一層の高圧、一層の大型化であって、一方ではこれまでのデータから到達可能な圧力値を推定する議論が行われ、一方では例えばダイヤモンドの焼結体を更に大きくできないか、の間が投げかけられた。

高圧物性の話題の一つ。高圧下での4f電子の挙動は注目されてきたところであるが、現在次のようにまとめられると思われる。(1)Smカルコゲナイドの半導体—金属転移はほぼ4f→5dバンドで説明されよう。(2)これに対してCeの転移は4f→4fバンド形成→4fバンド完成、の二段階と考えられるが、5dバンドも否定しえない。(3)Ybなど常圧で2価の稀土類元素は高圧で3価に

なることが示されたが、転移が急激に起るのか、徐々に変化するのか、いまのところ明確ではない。

今回、特に注目させられたのは、外国研究者の執念であった。Ceの16万気圧以上での超伝導温度が、16万気圧以下での値からほんのちよつとずれていることから、新しい相であるとする主張。ある直観的な推定からBaの低圧相も超伝導が存在するとして、3万気圧～5万5千気圧の間に0～0.5Kの遷移温度を見つけたデータ。4メタノール—1エタノール混液が10万4千気圧まで液体であることを証明するため、DAの径200 μ の圧力空間中で5 μ のNi球を落下させて粘性測定した実験など。この傾向を私は自分の講演の際にも感じた。相転移の方の発表であるが、余り関係ないと思われる意見も質疑の際、積極的に種々述べられ、関心が示されて私は幸であったのだが、あるいはここに彼らの研究の原動力があるのかもしれない。

会議終了後、私はRochester大学に3週間弱滞在した。地学のBassett教授はDAを開拓した一人であり、光学のBrody教授と共にDA内の試料も測定できるBrillouin散乱測定装置を開発したので、測定させて貰うためである。試料はRbハライド。1万気圧以下でNaCl型からCsCl型に相転移するが、そのとき推測される原子の動きがBrillouin散乱測定から証拠づけられるであろう、というのが動機で、これは高圧会議での私たちの発表と同じ方向の研究である。そしてNaCl型からCsCl型へ相転移する際の原子の動きを推測するのに、当研渡辺遵氏のCsClの温度相転移の研究が役立った。Bassett、Brody教授とも渡辺氏の仕事を非常にほめ、私の仕事にも興味を示してくれた。私の予想では相変態によって散乱ピークが一本から、ややブロードな二本に分かれる筈である。ところで実験はちょうど夏休みであったのと、Bassett教授がCornell大学へ移る際であったのとでスムーズには進まなかった。期間も短期間であったため、ほとんど諦めかけたとき、しかし最後の日になって予想通りのデータが得られた。実をいうと最初のデータが得られたとき、Brody教授はまだ信用しなかったのであるが、RbBrでもRbClでも同じ結果が得られて最後は“You can congratulate your coworkers in Japan.”これは渡辺氏に進呈する言葉であろう。ともかくDAの研究にきっかけを得ることができたし、単結晶を使っただけの相転移研究にも力づけが得られた。最後に、私の渡米は吉田科学技術財団の援助がなければ実現しないところであった。同財団に心からの感謝を捧げる次第である。

シカゴ大学に出張して

第7研究グループ研究員 三橋 武文

筆者は海外長期滞在研究員として、昭和51年10月1日から1年間、シカゴ大学に滞在し、この9月30日に帰国した。シカゴ市は五大湖の一つであるミシガン湖に面し、摩天樓のそびえる米国最大の商業都市で、大学はダウンタウンから湖にそって南約10kmの所にある。シカゴはワシントンやニューヨークと並んで黒人が多く、大学も湖側を除いて黒人街に包囲されていて、現在も黒人街は拡大を続けている。大学の周囲には広大でしかもきれいな公園がいくつかあったが、そこには入らないように、というのが、到着後最初に受けた忠告で、日米間の社会事情の相違を痛感した。この大学は、1891年にJ. D. Rockefellerによって設立された私立大学で、学生数7,500名（そのうち、5,000名は大学院生）、教授団1,040名、その他の職員数7,000名の、大学院を中心とした総合大学になっている。設立の当初よりTeacher of Teachersと称し、多くのノーベル賞受賞者（40名）を出していることで知られている。筆者はJames Franck研究所の研究員になったが、この研究所の前身の金属研究所は、原子核の連鎖反応の制御に初めて成功したEnrico Fermiが主導した原子力研究の材料部門を担当してきた。しかし、現在この大学の原子力関係の設備と人員のほとんどはアルゴンヌ国立研究所とか、国立加速器研究所に移っているが、今なおEnrico Fermi研究所としてその名をとどめている。

筆者が所属したKleppa研では、主に三つの研究が行われている。(1)溶融塩の反応に関する熱化学的研究、(2)金属-水素の熱化学反応の研究、(3)無機化合物・鉱物の反応熱や相転移熱に関する研究。テーマが示すように、熱量測定を中心とした研究が行われており、基本装置として、6台の熱フロー型の熱量計が使用されていた。筆者は上記(3)項に興味を持ったわけであるが、具体的には、 TiO_2 の多形間の熱力学的安定関係を解明するために転移熱の精密測定が必要であり、そのためには、Kleppa教授が開拓してきた高温溶解熱法が最適と判断した次第である。筆者には新しく製作されたCalvet型の双子型微小熱量計が与えられたが、装置として不完全な部分があり、ノイズ対策等に悩まされた。一応の成果を得ることはできたが、装置本来の精度を出すことができず少々残念であった。測定法の原理は次のようである。適当な溶媒20~30gに溶質（ルチル、アナターゼ、ブルックライトなど）数10mgを溶解し、この溶解のエンタルピーの差からその温度における転移や生成のエンタルピーを求めようとするものである。この方法の特徴は、通常の酸には難溶な

物質のエンタルピーが求められるところにある。実験的には、適当な溶媒を探すこと、溶媒と溶質の混合を完全に行うこと、更に、溶質が完全に溶けていることの確認などが要点であった。 TiO_2 系について一応の結論を得た後で、 ABO_3 型化合物の一連の生成熱を求めるテーマにとりかかった。Aは主に希土類イオン、Bは Al^{3+} で、生成熱とイオン半径や結晶構造との関係を調べることを目的としていたが、時間的制約のために、このテーマを十分に発展させることはできなかった。この高温溶解熱法は、万能ではないが広い応用性があり、非常に興味深い方法である。

仕事をしていく過程で、米国の大学の研究システムは日本とは非常に異なっていることに気がついた。シカゴ大学の場合、大学は研究費を全く支出しないので、教授（faculty member）は外部の組織に研究費を1~2年ごとに申請しなければならず、研究員の採用もそのわくの中からなされる。したがって、有力教授になると1人で15人以上の研究員をかかえている反面、1人で仕事をしている教授もいる。米国は業績主義で身分保障も完全ではないため、一般にかなりハードな仕事をしているようである。Kleppa研では、4~5人の研究員によって上記のテーマの研究が行われており、ポストと研究員は密接に連絡をとりながら研究を進めている。しかし、研究員相互の専門的コミュニケーションはあまりないことと、彼らは1~2年で交代するため、実験技術上のこまかなノウハウに関して、十分には引き継がれていないこともあるようだ。当研究所と比較した場合、研究所のストックルーム（資材と試薬のストック）と技術部門は非常に充実していた。技術部門には、数10名のテクニシャン（大部分はFermi研究所と共通）があり、装置の故障や改良はもとより、かなり高度の装置の製作にも、迅速に対処できる体制になっていた。論文のタイプは研究室所属の秘書が行い、図面は鉛筆書だけすれば、グラフィック部門でトレースしてくれる。このように、研究効率をあげるための各種の配慮がなされている反面、研究成果は、常に見直しをされ、その成果によって次の研究費も決められるので、地味な基礎研究を長年にわたって続けることは容易でないとのことであった。

異なった社会の実体を1年間でつかむことは難しい、乏しい語学力との関係もあって、独断や無知のところも多いと思われるが、この出張の経験を今後役に立てられるように努力したい。最後に、この出張に関し、お世話になった方々に深く感謝致します。

ReO₃中の陽電子消滅

陽電子消滅法が固体内の電子構造を研究する有力な手段であることが明らかになってきつつある。

ここでは、陽電子消滅実験のうち、角度相関法をReO₃に適用した結果について述べる。

固体中に飛び込んだ陽電子は、種々の非弾性衝突を繰返して、エネルギーを失って基底状態に落ち込み、固体中の電子と対消滅する。対消滅の過程としては、2本の γ 線をほぼ反対方向に放出して消滅する過程がほとんどである。このときエネルギーと運動量の保存則から、2本の γ 線のなす角度は陽電子と電子が消滅前にもっていた運動量で決定される。多体効果を見捨てた独立粒子近似では、陽電子が全運動量Pの2本の γ 線を放出して対消滅する確率は

$$\rho(P) = \sum_{k,n} |\int \psi_{k,n}^*(r) \cdot \psi_{k,n}(r) \cdot e^{-iP \cdot r} dr|^2 \dots\dots\dots(1)$$

に比例する。ここで $\psi_{k,n}(r)$ は基底状態($k_{+}=0$)の陽電子の波動関数、 $\psi_{k,n}(r)$ は電子の波動関数であり、和は電子が占めているバンドとkの値についてとる。いわゆる一次元スリットを用いた角度相関の実験では

$$N(Pz) \propto \int \rho(P) dP_x dP_y \dots\dots\dots(2)$$

が測定される。したがって角度相関N(Pz)には、電子の波動関数についての情報や、試料が伝導電子をもつときにはフェルミ面に関する情報が含まれる。電子構造の研究手段としては、角度相関が電子の波動関数に直接的に関係している量であること、特に陽電子の存在確率が原子核の近傍で小さく、原子間の位置で大きいため、物理的に重要な価電子や外殻電子の構造を強く反映すること、また第1 Brillouinゾーンの中に限られず、電子の高運動量成分についての情報も含んでいることなどに特

徴がある。

さて、ReO₃は、数多くの金属的な電気伝導性を示す酸化物の中でも典型的な物質である。ReO₃の電気伝導度は金属Reのそれよりも大きく、また一方、その電気抵抗には、光学型フォノンによる電子散乱の寄与が大きく、この結晶のもつイオン性が示されている。また構造的にも簡単で、ブロンズ型化合物、ペロブスカイト型化合物等の物質群の代表例と考えられる。この物質における結合電子の状態を知ることを目的として、角度相関の実験を行った。

試料結晶は化学輸送法によって育成した。ReO₃原料粉末を8~10mg/cm³程度の沃素とともに、ガラス管に真空封入し、横型炉に入れる。出発原料の入っている方の端を380℃とし、他端を360~365℃に保つと、低温側に(100)面の発達したReO₃の板状結晶が成長する。1~2週間の輸送により4mm×4mm程度の面をもつ結晶が得られた。分析の結果、ReO₃結晶中に含まれる沃素は15ppm以下であった。金属的な電気伝導性を示す物質では、純度を評価するのに、室温と液体ヘリウム温度付近での電気抵抗の比がしばしば用いられるが、この値が200程度のものが得られた。輸送剤を塩化水素とし、もっと高温で輸送することにより、抵抗比2000程度の結晶も得られたが、そのほとんどが針状で、角度相関の実験には使えなかった。

角度相関は[100]、[110] [111]の三方向について測定した。実験には通常の一次元スリット法を用いた。結果を図1に示す。特に[100]、[110]には顕著な構造が見られる。これを更に、はっきりさせるために、差をとったものを図2に示す。この異方向性は、第1には、式1)の和を電子が占めているkについてとっていること、すなわ

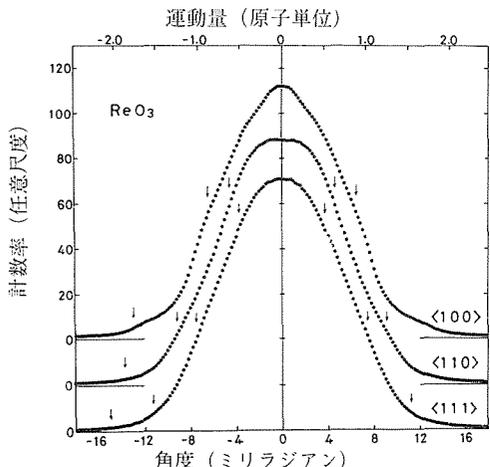


図1 ReO₃の角度相関。矢印は逆格子点の位置に対応する

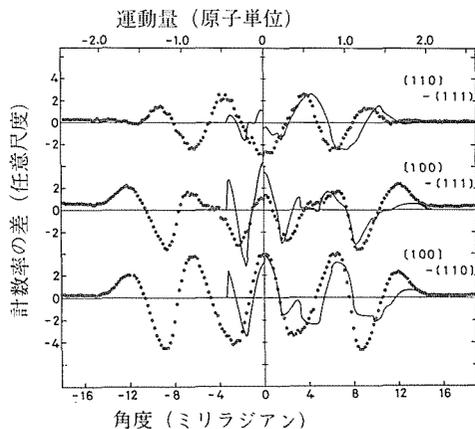


図2 ReO₃の角度相関の異方向性

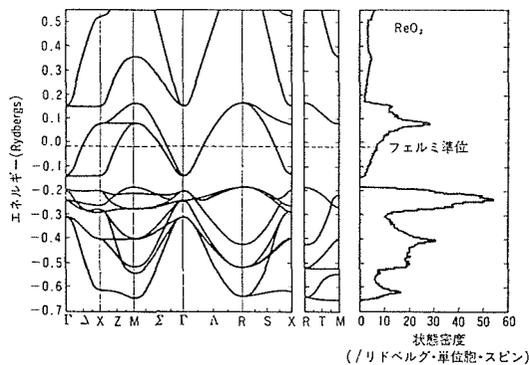


図3 ReO₃のバンド構造とフェルミ面 (Mattheissによる)

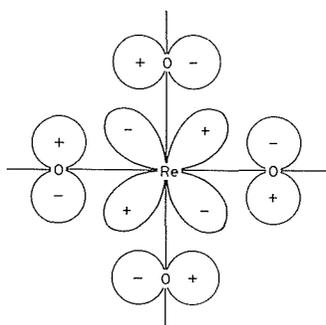


図4 ReO₃の伝導電子の模式図 (x y 面)

ち、ReO₃のフェルミ面の形状の反映である。

図3にMattheissによるReO₃のバンド計算とフェルミ面を示す。ReO₃は1分子あたり1個の伝導電子をもって、そのフェルミ面は、 Γ 点に中心をもつ球に近い形の二つのシートと、 Γ 点からX点方向にのびるジャングル構造をもつシートからなっており、このジャングル構造に伝導電子の7割以上が収容されている。

このMattheissのフェルミ面をモデル化して考え、電子の高運動量成分が角度相関に反映していることを利用して、逆格子空間の各点に伝導電子がどの位の重みをもって、広がっているかを評価してみる。非常に単純化した近似でこれをやった結果を図2に実線で示してある。図の左半分は、第1ブリルアンゾーン内のフェルミ面に限って電子を置いた場合であり、右半分は、実験値を定性的に再現するように重みをつけて、電子を各逆格子点に配分したものである。この結果の特徴は(110)のゾーンで電子の存在確率が比較的大きいものに対して(100)を中心とするゾーンでは小さいことにある。このような運動量空間での電子分布は、実空間での分布の反映であり、

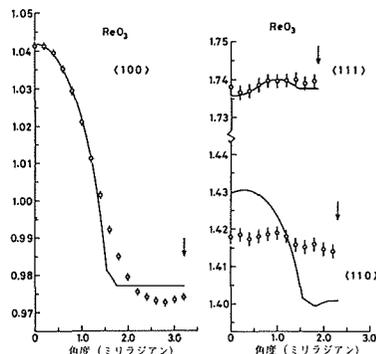


図5 ReO₃の角度相関を第1ブリルアン・ゾーン内に折りかえした結果。矢印はゾーンの境界

伝導電子が実空間でも[110]方向に強く広がっていることが結論できる。このことは、ReO₃の伝導帯が、Reの5d電子のうちt_{2g}の電子とOのp _{π} の電子の反結合状態からなっており、空間的には、図4に模式的に描かれたようになっていることを示唆している。

更に、Lock-Crisp-Westによって提案された方法で、図1の測定値を整理してみる。これは角度相関を逆格子点までの距離だけずらせて、加えあわせてゆく方法で、こうすると、電子の高運動量成分は、第1ブリルアンゾーン内に折り込まれてしまい、内殻電子との対消滅の寄与は、実効的に打ち消しあって、角度にあまり依存しなくなってしまう。したがって、この結果は、陽電子と電子の波動関数の積のフーリエ変換がkに依存しない場合には、反復ゾーン形式で書いたフェルミ面の断面積に対応するはずである。このような操作を実験値について行った結果を図5に示す。実線は図2と同様にReO₃のフェルミ面を簡単なモデルで近似して、その断面積を計算したものである。このモデル計算と実験値は[100]方向では、良く一致しているが、[110]方向では、かなり違っている。この原因は次のように考えられる。図4に示されているように、ReO₃の伝導帯が、Reのt_{2g}電子とOのp _{π} 電子の反結合状態からなっているため、[110]の方向では、ReとOの電子が符号をそろえて存在していることになる。このために、これをフーリエ変換した、k空間では、強いk依存性が現れることになって、図5のような不一致を生んだものと考えられる。勿論、このk依存性の影響については、更に検討の必要があろう。

陽電子消滅実験は、これまで金属に対して適用されている例が多いが、角度相関が式(1)のような形で表されるために、化合物の場合には、その構成原子のまわりでの電子の波動関数の形だけでなく、その位相関係をも反映するという特質がある。この性質を生かせば、角度相関法は、化合物の電子構造を研究する有力な手段になるであろう。このような方向での陽電子消滅法の適用の具体的な例としては、NiOやFe₃O₄で共有結合性の大きさを評価した仕事が挙げられる。

— 外部発表 —

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Reaction between Si_3N_4 and MgO added as a Hot-Pressing Aid Strontium Disulphide Prepared at High Pressure	猪股 吉三・長谷川 安利 松山 辰夫 川田 功・加藤 克夫 山岡 信夫 大坂 俊明	窯業協会誌 85 1 29 (1977) Acta Cryst. B 32 11 3110 (1976) J. Non-Cryst. Solid. 22 2 359 (1976) J. Mater. Sci. 11 2336 (1976)
Infrared Studies of Se-Based Polynary Chalcogenide Glasses (Ⅲ) : $\text{Y}_2\text{Z}_2\text{S}_2\text{Se}_{100-3x}$ (Y=Ge, As; Z=As, Te) Growth of Polycrystalline Diamond	神田 久生・鈴木 和一 福長 脩・瀬高 信雄 田中 耕二・土村揚一郎 岩田 稔 君塚 昇・赤羽 隆史 松本精一郎・雪野 健 長谷川 安利・猪股 吉三 木島 弼倫・松山 辰夫	応用物理 46 2 120 (1977) Inorg. Chem. 15 12 3178 (1976) 窯業協会誌 85 2 83 (1977)
BN薄膜の作製とI-V特性		
Synthesis and some Crystal Data of H_xReO_3 (x=0.15)		
シリコン粉末の窒化過程におよぼす Fe_2O_3 添加の影響		

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
Impurity Effect on the Habit Modification of Rutile Crystals Grown from Molten Salts Modification of Belt-like High Pressure Apparatus	藤木 良規・泉 富士夫 大塚 芳郎 福長 脩・山岡 信夫 赤石 實・神田 久生 遠藤 忠	第5回国際結晶成長会議 第6回高圧国際会議	7月20日 7月25日
Some Mechanical Properties of 6-8 type Anuils Phase Transition of InSb Thermal Conductivity of Si_3N_4 by the Laser Flash Method ダイヤモンド表面に生成した炭素層のラマンスペクトル	吉本次一郎・岡井 敏 岡井 敏・吉本次一郎 栗山 正明・猪股 吉三 木島 剛 佐藤洋一郎・加茂 睦和 瀬高 信雄 石沢 芳夫	第6回高圧国際会議 第6回高圧国際会議 第5回国際熱分析会議 学振 117委員会	7月26日 7月27日 8月2日 8月5日
LaB ₆ の物性		希土類磁性半導体の物性・日米セミナー準備会 第9回結晶成長国内会議	8月19日 8月29日
YAG単結晶の欠陥について	本間 茂・宮沢 靖人 森 泰道・木村 茂行 木村 茂行・進藤 勇 北村 健二・進藤 勇 木村 茂行 和田 健二	第9回結晶成長国内会議 第9回結晶成長国内会議 第9回結晶成長国内会議 第9回結晶成長国内会議	8月29日 8月29日 8月29日 8月29日
Wood論文(皮膜の生長過程と形態)		第4回サマーセミナー(アルマイト基礎論文の再検討)	8月29日
Migration of Na Ions in β - Al_2O_3 Observed in Super High Resolution HVEM Direct Observation of a Super-structure in Titanium Sulfide by HVEM	松井 良夫・堀内 繁雄 板東 義雄・堀内 繁雄 松井 良夫・関川 喜三 佐伯 昌宣・中平 光興 進藤 勇・北村 健二 井伊 伸夫・木村 茂行 宮沢 靖人・本間 茂 北村 健二・森 泰道 堀内 繁雄・松井 良夫 板東 義雄・関川 喜三 坂口 幸助	第5回超高压電子顕微鏡国際会議 第5回超高压電子顕微鏡国際会議 第9回結晶成長国内会議 第9回結晶成長国内会議 第5回超高压電子顕微鏡国際会議	8月30日 8月30日 8月30日 8月30日 8月31日
FZ法による固溶体ガーネット $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}(\text{Ga}, \text{Al})_x\text{O}_{12}$ 単結晶の育成 CZ法によるYAG単結晶の育成			
Construction of a Super-High-Resolution HVEM			
Characterization of Point Defect Structure and Properties of Rare-Earth-Doped Barium Titanate Characterization in Nitriding Reaction of Iron Doped Silicon 角度分解光電子分光によるLaB ₆ (001)表面の研究	白崎 信一・山村 博 月岡 正至・田中 広吉 木島 弼倫・鈴木 弘茂 大島 忠平・田中 高穂 青野 正和・河合 七雄 坂内 英彦 田中 安田 栄一郎 山下 高次郎 石沢 芳夫	第26回純正及び応用化学国際会議 第26回純正及び応用化学国際会議 第26回純正及び応用化学国際会議 第26回純正及び応用化学国際会議 学振第124委員会 日米セミナー(希土類磁性半導体の物性)	9月7日 9月8日 9月9日 9月9日 9月29日 10月6日
Graphitization and Properties of Carbon Fiber-glassy Carbon Composite 焼結の初期過程における粒子成長 Electronic Structure and some Physical Properties of LaB ₆ and other Metal Hexaborides β - Al_2O_3 結晶の高分解能電顕像における2重回折効果 $\text{Fe}_{7-x}\text{V}_x\text{S}_8$ の磁性	堀内 繁雄・松井 良夫 野崎 浩司・山村 博 和田 弘昭 田中 高穂・石沢 芳夫 河合 七雄・坂内 英彦 石沢 芳夫・田中 高穂 坂内 英彦・河合 七雄 内田 隆史・内田 健治 千葉 利信・津田 惟雄 山本 昭二	日本物理学会 日本物理学会 日本物理学会 日本物理学会	10月9日 10月10日 10月11日 10月11日 10月11日 10月11日
Smb ₆ の低温電気的性質			
LaB ₆ の低温における強磁場磁気抵抗			
Na _x WO ₃ での陽電子消滅			
SiO ₂ のIC-C相転移			

マグネタイトのME効果	白鳥 紀一・喜田 英治 田崎 明・近 桂一郎	日本物理学会	10月12日
LaB ₆ の表面状態の光電子分光による研究	木村 茂行・進藤 勇 青野 正和・河合 七雄	高輝度ビーム技術に関する総合研究	10月12日
吸着原子からの光電子放出の角度依存性 (La _{1-x} Ca _x)MnO _{3+y} の磁性	南 不二雄・津田 惟雄	日本物理学会	10月12日
音響的格子ポーロンの理論	田村 脩蔵	日本物理学会	10月12日
La _{1-x} Sr _x VO ₃ のNMR	梅原 雅捷	日本物理学会	10月12日
Optical Properties of Defects in Hexagonal Boron Nitride	小野田 義人	日本物理学会	10月12日
hBNの光中心の生成に対する水素の効果	江良 皓・葛葉 隆夫 石井 敏彦・佐藤 忠夫	絶縁性結晶の格子欠陥に関する国際会議	10月 日
	岩田 稔	応用物理学会	10月13日
	石井 敏彦・岩田 稔 江良 皓		

★ M E M O ★

運営会議

9月29日、第67回運営会議が「昭和53年度予算概算要求について」の議題で開催された。

研究会

不定比化合物研究会（第20回）、9月8日、「Prediction Possibilities in Solid State Chemistry」の議題で、フランス ボルドー大学固体化学研究所長 Prof. P. Hagenmullerを招いて講演が行われた。

結晶成長研究会（第13回）、9月20日、「溶融アルカリ塩化物への酸化物の溶解挙動について」の議題で開催され、討論が行われた。

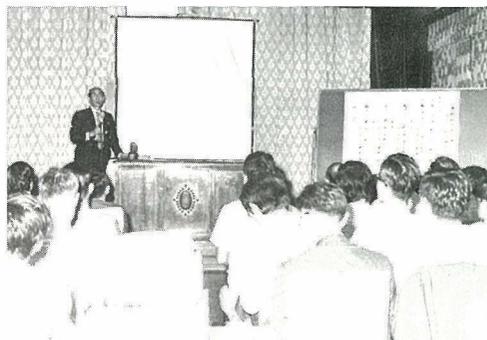
結晶成長研究会（第14回）、10月6日、「引上法の模擬実験」の議題で開催され、討論が行われた。

ガラス状態研究会（第13回）、10月14・15日、「アルミノ珪酸塩ガラスの構造について」の議題で開催され、討論が行われた。

硼化ランタン研究会（第10回）、10月28・29日、「物質の探索について」の議題で開催され、討論が行われた。

第5回研究発表会開催さる

昭和51年度において所期の研究目標を達成した第1研究グループ（酸化マグネシウム：MgO）、第2研究グループ（複合バナジウム硫化物：MV₂S₄）、第3研究グループ（窒化けい素：Si₃N₄）及び第11研究グループ（酸化けい素：SiO₂）の研究成果の発表会が、9月28日、蔵前工業会館5階ホールで開かれ、関係研究機関、大学、民間等の研究者が多数参加した。



第5回 研究発表会

海外出張

第1研究グループ主任研究官山村 博は、アメリカペンシルバニア州立大学において「セラミックス酸化物触媒の格子欠陥との関係の研究」のため、昭和52年10月1日から昭和53年9月30日まで出張することとなった。

第6研究グループ主任研究官江良 皓は、絶縁性結晶の格子欠陥に関する国際会議出席及びアメリカにおける無機材質に関する研究状況調査のため、昭和52年10月8日から23日までアメリカへ出張した。

来 訪

10月4日、ソ連固体物理研究所 Dr. Mileikoが来訪して所内を見学した。

発行日 昭和52年12月1日 第48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 0298-51-3351