

無機材研ニュース

第166号

平成9年11月

目次

耐熱性窒化けい素	1
ダイヤモンドの気相成長における核形成前駆段階の解析 — 基板表面のナノスケール曲率のもつ効果 —	3
スピンドラー系 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$ の結晶構造と超伝導	5
第51回日本セラミックス協会 学術賞「高融点単結晶の育成に関する研究」	7
— 特許紹介 — 窒化ホウ素焼結体の製造方法・窒化ホウ素複合体の製造方法	7
— お知らせ — 第25回無機材質研究所研究発表会	8
外部発表（投稿）	10
メモ	10

耐熱性窒化けい素

第3研究グループ
主任研究官 西村 聡之



1. はじめに

窒化けい素は脆性なセラミックスの中では靱性が高く、高温でも高い強度を維持することから、高温構造部材への適用が検討されている。既に一部の自動車エンジンのターボチャージャー・ローターに用いられているが、発電用のガスタービンへの使用も検討されており、さらに耐熱性を向上させる必要がある。

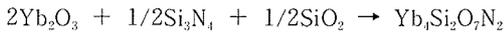
窒化けい素の作製には従来から粉末結法が用いられてきた。これは原料粉末を固め所望の形にした後、加熱して緻密な材料を得るというものである。窒化けい素は共有結合性であり、拡散速度が遅いため、通常は酸化物等の助剤を添加して焼結を促進する。助剤は加熱中に窒化けい素粉末表面の SiO_2 と反応し、液相を生じる。この液相が存在することにより粒子の再配列が容易になり高密度化が進む。また窒化けい素が液相に溶解し、再析出することにより粒成長が起こる。この液相は冷却過程で窒化けい素粒子間に固化し、多くの場合非晶質の粒界相を形成する。このようにして作製した材料を加熱すると、粒界相が軟化し、窒化けい素の分解温度よりもはるかに

低い温度で強度は低下する。したがって高温での強度低下を防ぐためには耐熱性の高い粒界相を形成する必要がある。 Y_2O_3 を単独添加して作製した材料は高温でも粒界相の粘度が高いため強度の低下が少ないが、焼結が難しい¹⁾。非晶質の粒界相を結晶化し、高温での強度低下を防ぐ試みもなされている。融点が高く、耐酸化性も高いことから、希土類けい酸化物 (Re_2SiO_5 および $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、Re は Sc、Y 及び希土類元素) が粒界相として用いられる。粒界相の結晶化には焼結後、焼結温度よりも低温でさらに数十数時間の熱処理を要する^{2,3)}。しかし結晶化処理をしない材料よりも室温強度、高温強度ともに低下してしまう場合がある³⁾。この原因は粒界相の化学組成が窒化けい素と大きく異なるので、窒化けい素と粒界相の熱膨張係数差により焼結体中に残留応力が発生したり、窒化けい素粒子と粒界相の界面に非晶質相が形成してしまうためであると考えられる³⁾。そこで、化学組成が窒化けい素により近い希土類けい酸窒化物を粒界相に用い、窒化けい素を作製することとした。種々の相関係を検討したところ、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系の $\text{Yb}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}\text{N}_2$ は窒化けい

素と平衡状態で共存可能であり、融点が1870℃と高いことから、この化合物を粒界相とした材料を開発した⁹⁾。

2. 結果と考察

市販の窒化けい素粉末に $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が2.4mol%生成する割合で Yb_2O_3 、 SiO_2 を添加・混合した。この混合粉末をホットプレス法にて1750℃、20MPaの圧力を負荷しながら、窒素気流中で4時間焼結した。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は窒化けい素、 Yb_2O_3 、 SiO_2 から次式の反応により生成する。



焼結後の試料は、気孔率が2%以下であり、緻密な材料であった。焼結温度は $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の融点 (1870℃) よりも低いが、液相焼結により高密度化が進行したものと考えられる。焼結中の高密度化は約1650℃から始まっており、この温度は $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ 系で液相が生成する最低温度と一致するからである⁵⁾。焼結体の一部を粉砕し、X線回折法により結晶相を同定した結果、 β 窒化けい素と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が検出された。従来、希土類けい酸化合物を粒界相に結晶化させる場合には焼結後、さらに長時間の結晶化の熱処理が必要であった^{2,3)}。しかし $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の場合は、焼結中に結晶化が起こっており、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が窒化けい素焼結体中で結晶化しやすいことがわかる⁶⁾。

曲げ強度を室温、1200、1350、1500℃で測定した。雰囲気は室温では大気中、高温では窒素気流中とした。曲げ強度と測定温度の関係を図1に示した。高い耐熱性を持つとされている $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする窒化けい素の強度²⁾をあわせてプロットした。この材料は焼結後、粒界相の結晶化のため1400℃にて24時間熱処理を行っている。強度は測定温度の上昇に伴い低下する傾向にある。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の強度は1350℃ま

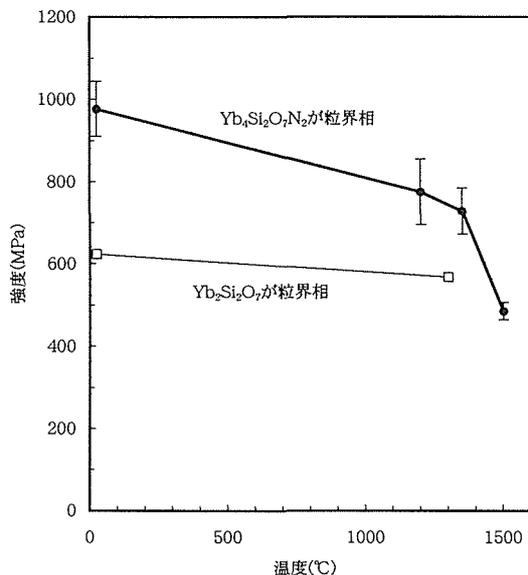


図1 窒化けい素の強度の温度に対する変化

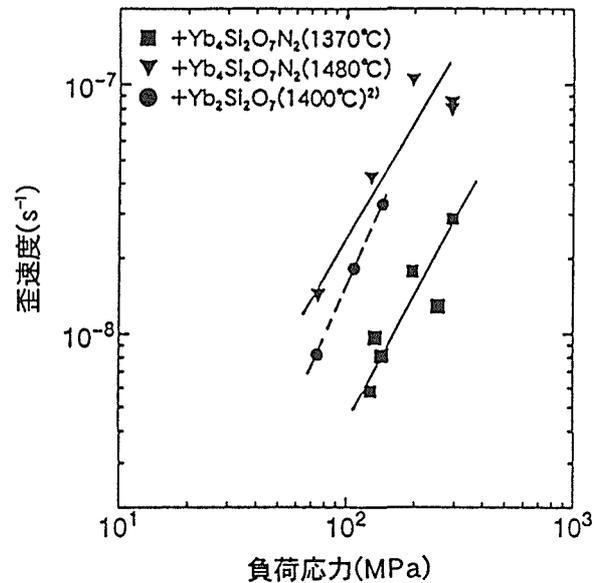


図2 窒化けい素の2次クリープ歪速度と負荷応力の関係

では緩やかに低下している。1350℃と1500℃の間で急激な強度低下が起こっているが、いずれの温度においても $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする窒化けい素の強度よりも高い。また1500℃においても484MPaと依然として高い強度を維持している⁶⁾。

1370℃、1480℃大気雰囲気にて圧縮応力を負荷したときの、2次クリープ歪速度と負荷応力の関係を図2に示す。図1で比較した $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする窒化けい素の1400℃での測定値²⁾もあわせて記す。この材料は今まで最高の耐クリープ性を持つ材料といわれるものである。測定温度が異なるため単純に比較はできない、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする窒化けい素のプロットは $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする材料の1370℃と1480℃のデータの間に分布しており、1480℃のプロットにより近い。このことから $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする材料はより高い耐クリープ性を有していることがわかる⁷⁾。

電子顕微鏡により粒界相を観察した結果、窒化けい素の粒界三重点に結晶化した $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が観察された。また非晶質相を介さずに窒化けい素と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が接している界面が観察された。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と比較して $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の結晶化が容易であり、非晶質相を介さずに窒化けい素と接している理由は化学組成が窒化けい素に近いためであると考えられる⁶⁾。この高融点の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が粒界に結晶化しているため、本材料が高温でも高い強度を維持し、高い耐クリープ特性を示すものと考えられる。

3. 最後に

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素は高温で高い強度を維持し、優れた耐クリープ性を持つことがわかった。ガスタービンの効率は最高運転温度が高いほど有利であり、本研究結果により窒化けい素部材の使用限界温度が高められれば、タービンの高効率化につながるのと同時に、

さらに窒化けい素の応用分野が広がるものと期待される。本研究は東京大学工学部佐久間健人教授、幾原雄一助教授、大学院生吉田英弘氏、当所三友護総合研究官、石田明重点研究支援協力員との共同研究である。

参考文献

- 1) G. E. Gazza, J. Am. Ceram. Soc., 56, 662 (1973).
- 2) M. K. Cinibulk, G. Thomas and S. M. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2050 (1992).
- 3) M. J. Hoffmann, in Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, edited by M. J. Hoffmann and G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1994) pp.223.
- 4) T. Nishimura and M. Mitomo, J. Mater. Res., 10,

240 (1995).

- 5) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, Phase diagram for Ceramists 1969 Supplement, The American Ceramic Society, Westerville, OH (1969) pp.108.
- 6) T. Nishimura, M. Mitomo and H. Suematsu, J. Mater. Res., 12, 203 (1997).
- 7) H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, T. Nishimura, M. Mitomo, in Proceedings of the Seventh International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures ed. by J. C. Earthman, F. A. Mohamed, Irvine, USA, (1997) pp. 653.

ダイヤモンドの気相成長における核形成前駆段階の解析 — 基板表面のナノスケール曲率のもつ効果 —

先端機能性材料研究センター
オレーグ ロウチェフ
(佐藤洋一郎：訳)

1. はじめに

化学気相法 (CVD 法) によるダイヤモンドの成長において核形成過程は初期の堆積速度、薄膜の構造や形態を支配する重要な役割を果たしている。核形成に影響を与える種々の因子に関する実験と理論的研究は数多く、これらの研究によって CVD における核形成過程についての理解が深まると共に合成技術の改良にも役立っている。実験では基板表面の形状を変えるための機械的、化学的な前処理が多く試みられ、鋭い形状をもった場所で核発生率が高くなることが報告されている。これらの原因として、たとえば鋭く尖った部分でのダイヤモンド核形成による界面エネルギーの低減、鋭い角 (エッジ) をもった部分でのダングリングボンドの存在、活性分子種のフラックス密度や電場、温度場などの増大が核形成を促進するなどの、いくつかの考えが提案されている。理論的には、熱力学ダイヤモンドの核形成、成長を有利にする条件を予測するための熱力学、反応速度論、古典的核形成理論による取扱い、吸着-脱離理論などが提案されている。サブミクロン大のダイヤモンド粒子で基板表面をこすったり、また超音波を利用してダイヤモンド粒子で基板処理を行うことによって核発生密度が増大することもよく知られている。

本研究では、成長の前駆体 (precursor) をメチルラジカル (CH_3) とし、核形成の前駆段階において基板表面の凹みがメチルラジカルの吸着・脱離現象、濃度分布にどのような影響をあたえるかを理論的に検討した。吸着エネルギーの曲率依存性を考慮に入れて解析した結果、ナノサイズの凹みがラジカルの濃度分布及び核形成確率

に顕著な影響を与えることが示された¹⁾。

2. 計算モデルと結果

メチルラジカルの吸着エネルギー E_a を

$$E_a = E_{a0} (1 + a\kappa) \quad (1)$$

とする。ここで E_a は平坦な表面に対する吸着エネルギー、 a は吸着サイト間の距離、 κ は凹みの曲率半径である。この表式は、平らな表面の単位面積当たりの表面自由エネルギーを $-E_{a0}/a^2$ とした時、気相と、曲率をもった表面との間のエネルギー差の関係を表す Gibbs-Thompson の式より導かれる。すなわち、表面での平衡ラジカル濃度 C は

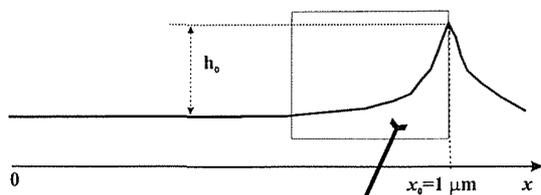
$$C = q\nu^{-1} \exp (E_a/k_B T) \quad (2)$$

で表される。ここで q はラジカルの全入射フラックス、 ν ($=10^{13}\text{Hz}$) は格子点の熱振動数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。計算を行う上で採用した数値の範囲は、気相中のラジカル濃度として $0.1 - 3 \text{ Pa}^{2)}$ 、 $E_{a0} = 100 - 200 \text{ kJ/mol}$ ($= 1 - 2 \text{ eV}$)、 $T = 1100 - 1200 \text{ K}$ である。

まず図 1 a に、 $h(x) = h_0 - h_0 (1 - x/x_0)^{1/2}$ で表わされる断面をもち、紙面に垂直方向にのびる山脈状のモデル図形を示した。この図形の特徴は、 $x = 0$ から X_0 ($= 1 \mu\text{m}$) に移るに従い、高さ²⁾と曲率がゼロから連続的に増大し、双方とも X_0 で最大値をとることである。 $X = X_0$ では高さ、曲線がそれぞれ最大値 h_0 、 κ_{max} をとることである。曲率 κ は、 $\kappa = d^2h/dx^2 [1 + (dh/dx)^2]^{-3/2}$

a)

Surface profile: $h(x)=h_0-h_0(1-x/x_0)^{1/2}$



b)

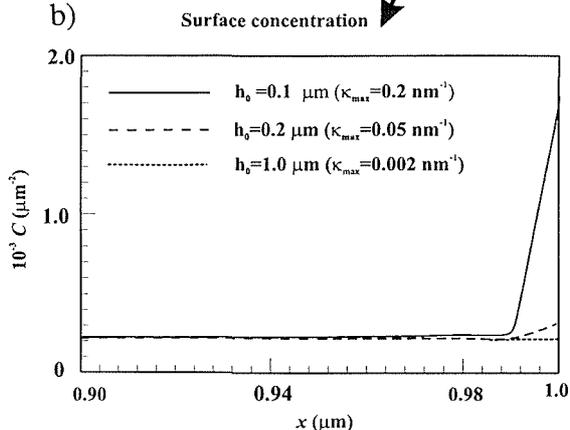


図1 a) 計算に用いた基板表面形状を表すモデル。縦軸は高さ(h)、横軸は面内の位置(x)を示す。b) 3つの異なる h_0 値についてのラジカル濃度の増加の様子。 $E_{a0}=1.25\text{eV}$ (120kJ/mol)、 $P=0.2\text{Pa}$ 、 $T=1100\text{K}$ 。

Ratio: adsorption time/diffusion time

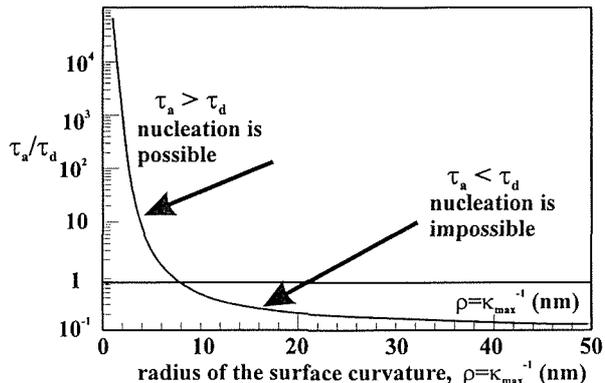


図3 曲率半径50nm以下での τ_a/τ_d の変化を示す計算結果。 $E_{a0}=1.25\text{eV}$ (120kJ/mol)、 $P=0.2\text{Pa}$ 、 $T=1100\text{K}$ 。

が凹みの曲率半径 $\rho = 1/k$ にどのように依存するかをもっと連続的に解析した結果が図2である。縦軸は曲面と平坦面でのラジカル濃度の比 C/C_0 (C_0 =平坦面での濃度)を表している。図のような曲率半径 ρ が20nm以下になるとラジカル濃度が次第に高くなり、4nmでは平坦面の約10倍に増加し、それ以下ではさらに急速な増加を示している。

図3には、曲率半径の関数として吸着時間 τ_a と拡散時間 $\tau_d=l^2/4D$ の比較を示した。ここで $l=1/\sqrt{C}$ は吸着ラジカル間の平均距離、 D は拡散係数である。すなわち τ_d は基板上に吸着したラジカルが拡散によって移動し、他のラジカルと衝突するまでの時間を示している。したがって、 $\tau_a/\tau_d < 1$ の時にはラジカルは他のラジカルと衝突することなく脱離し、核形成は起こらない。 $\tau_a/\tau_d > 1$ の時にはラジカル同士の衝突が起こり、核形成が可能となる。図3では、 $E_{a0}=1.25\text{eV}$ 、 $p=0.2\text{Pa}$ を用いて計算した結果である。曲率半径 $\rho > 7\text{nm}$ のときには $\tau_a/\tau_d < 1$ でラジカル同士の衝突はおこらず、 $\rho < 7\text{nm}$ のときに $\tau_a/\tau_d > 1$ となってラジカル同士の衝突が起こり得ることを示している。さらに ρ が減少することによって、 τ_a/τ_d の値は急速に増加し、 $\rho = 2.5\text{nm}$ ではほぼ 10^2 に達する。

Ratio: maximal concentration/concentration on the flat surface

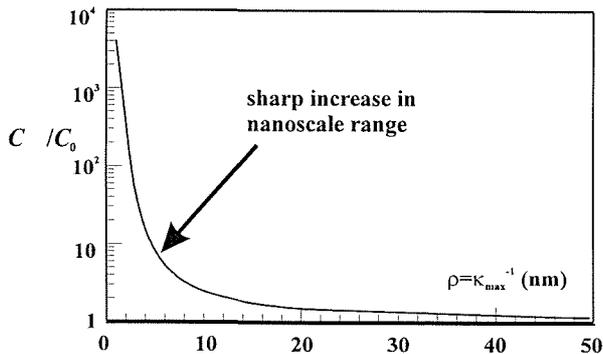


図2 曲率半径50nm以下でのラジカル濃度変化を示す計算結果。 $E_{a0}=1.25\text{eV}$ (120kJ/mol)、 $P=0.2\text{Pa}$ 、 $T=1100\text{K}$ 。

で表される。この図形について最大高さ h_0 を $1.0\mu\text{m}$ 、 $0.20\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ とした時の計算結果を図1b)に示した。 $h_0=1.0\mu\text{m}$ では平坦面との違いは殆ど無く、 $h_0=0.2\mu\text{m}$ (曲率半径20nm)の場合にはわずかな増加に止まるが、 $h_0=0.1\mu\text{m}$ (曲率半径5nm)では最大1.7倍の濃度増加となる。

次に凹みをもつ基板表面における平衡ラジカル濃度 C

3. 考察

今回の計算は、基板上に核が形成される前駆段階(pre-nucleation stage)についての計算である。2次元形状についてのモデル計算から、ナノスケールの凹みが吸着ラジカル濃度を高めること、ラジカル同士の衝突確率を増やし核形成率が高められることを示した。また、同じ曲率半径でも形状が3次元であればより効果があることは自明である。例えばダイヤモンド粒子で基板表

面をこするという処理は溝状（2次元）の凹みを形成し、超音波処理はクレーター状（3次元）の凹みを与える可能性が高い。今回の計算結果は後者のもつ有利な点を示している。また、今回の取扱いは、ダイヤモンドの気相成長に限らず、気相・液相からの核形成に広く応用できる一般性をもっている。例えば、平坦では吸着エネルギーが小さ過ぎて核形成の困難な場合でも、幾何学的な形状を利用することによって核形成が可能になることを

示している。なおこの研究 COE 計画の一つとして行われた。

参考文献

- 1) D. G. Goodwin, J. Appl. Phys. 74, 6888 (1993).
- 2) O. A. Louchev, Y. Sato and P. A. Dennig, Appl. Phys. Lett. 71, 894 (1997).
- 3) W. L. Hsu, Appl. Phys. Lett. 59, 1427 (1991).

スピンドラダー系 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ の結晶構造と超伝導

第11研究グループ

科学技術特別研究員 磯部 雅朗

1. はじめに

最近、スピンドラダー系と呼ばれる物質群が高温超伝導体関連物質の新顔として注目を集めている。ここで言うスピンドラダー系とは、 $s=1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ鎖を横方向に繋いだ梯子格子を有する化合物を指す（図1）。物理的には、梯子系では正孔を注入する前の段階（モット絶縁体）から、スピんキャップを有する量子スピン液体状態が実現している。もともと梯子の横木に沿ったスピン一重項ができやすいという状況を反映して、注入された正孔は横木に沿ってバイポーラロンを形成し、そのボーズ凝縮がクーパ対になる。このアイデアに基づき、実際にハバード模型やt-J模型を用いて理論計算が行われた結果、実現可能な範囲内の電子論パラメータ値（例えば、U：電子相関、t：電荷移行積分、n：フィリング等）において超伝導相関が電負密度波（CDW）相関を僅かに上回る（即ち、基底状態として超伝導が安定化される）ことが見いだされた。また、梯子系は一次元系に近いため、朝永-Luttinger 理論の延長線上で、

スピン・電荷分離の観点からも注目されている。このように梯子系は二次元高温超伝導の発現機構に関する主要問題を幾つか含んでおり、かつ低次元性の結果として、理論的にも実験的にも量子状態を明確にしやすいという特徴を持つ。したがって、梯子系の研究をステップにすることにより高温超伝導の発現機構解明への手がかりを得られるのではないかと期待がある。

一方、これらの理論予言に触発され、超伝導の実験的検証を目指して幾つかの梯子系物質への正孔注入が試みられてきたが、昨年、遂に2本足の梯子格子を有する $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ において超伝導（高圧誘起）が見いだされた。本研究では、特に超伝導が起こる高圧下でのデータを重要視し、超伝導発現機構解明に資する知見を得るため、結晶学的あるいは物性的側面からの解析を行った。

2. 格子収縮と電荷移動

$(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ は複合結晶である。 $[(\text{Sr}, \text{Cu})_2\text{Cu}_2\text{O}_3]$ と $[\text{Cu}_2\text{O}_2]$ 単位の副格子がc軸方向に沿って不整合周期（近似的には10：7の格子定数化）で結合し、副格子間の相互作用により構造変調を起こしている。結晶構造は $[\text{Cu}_2\text{O}_3]$ 、 $[(\text{Sr}, \text{Ca})]$ 、 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]$ の各面が積層したものと考えることができる。梯子格子は Cu_2O_3 面内にあり、梯子内の Cu-O-Cu 結合角は約180度で軌道混成が強く、強力な反強磁性相関 ($J \sim 1300\text{K}$) が達成されている。面内梯子間では弱いスピン相関が存在するが、スピンはフラストレートして梯子内のスピン相関の強さに比べると無視できる。一方、 Cu_2O_2 ユニットの稜共有の一次元鎖を構成し、スピンは弱い dimer ($J \sim 100\text{K}$) を形成している。

本系の興味のひとつは、超伝導を起こす高 Ca 濃度試料が低温・高圧下でどのような結晶構造変化を起こしているかという点である。従来、低 Ca 濃度側試料の結晶構造は整合相近似で解析されていたが、最近、当所において室温・常圧での中性子線およびX線回折データを用

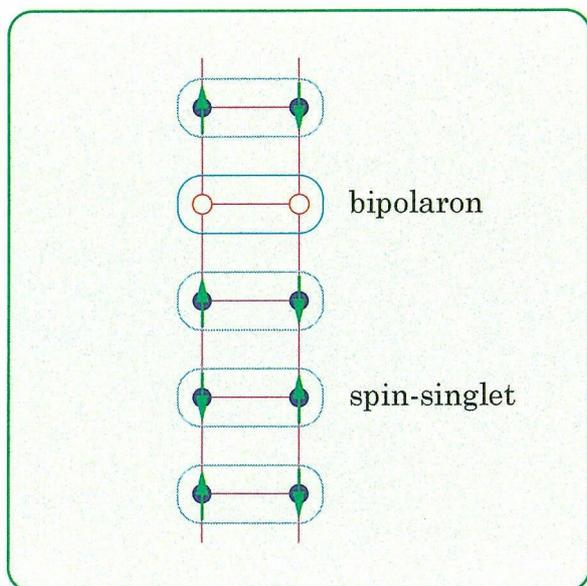


図1 梯子構造の模式図。

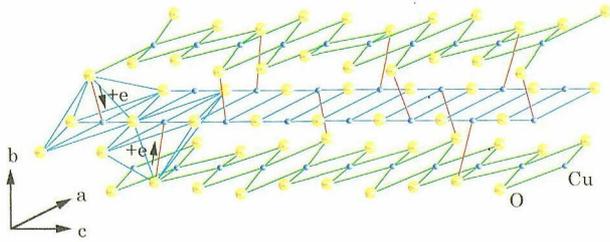


図2 (Sr, Ca)₁₄Cu₂₄O_{41+δ}における一次元鎖の変調と電荷移動の様子。中央は面内の梯子間結合部を示している。赤い線は梯子内銅と鎖内（頂点）酸素の軌道混成を意味する。

いて高Ca濃度試料Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu₂₄O_{41+δ}の変調構造が解析された。それによれば、低Ca濃度試料に較べ高Ca濃度試料では、SrとCaのイオン半径の差と結晶異方性を反映して一次元鎖-梯子間距離が選択的に縮まり、面間相互作用が強まるために双方の変調が大きくなる。特に一次元鎖のc軸周りのねじれは著しく、鎖内酸素が局所的に梯子内銅原子に接近する(図2)。この結合距離は最短で約2.7Å(非Ca置換試料の場合は約3.2Å)と見積もられ、二次元高温超伝導体の銅-頂点酸素間距離に匹敵する。つまり、梯子面内銅は部分的に鎖内酸素と軌道混成していることを意味する。高Ca濃度試料に圧力を印加した場合、この傾向はさらに強まる(1GPa≡1.2Ca相当)。

(Sr, Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁のCuの平均価数は+2.25である。すなわち正孔は既に内部に存在する。Ca置換量が少なく一次元鎖-梯子の面間相互作用が弱い場合、正孔の大部分は、より電気陰性度の高い一次元鎖に存在する。ただし、鎖内のt値は小さく、正孔はほとんど局在状態にある。一方、Ca置換、さらには加圧が進み面間の軌道混成が強くなると、一次元鎖内の正孔の一部は頂点酸素を介して梯子面内に流れ込むと考えられる。事実、頂点酸素結合を持つ梯子内銅原子においては、面内のCu-O結合距離が周囲より短くなっており、反結合軌道に正孔が入ることを強く示している。また、結晶対称性から、このような梯子内銅原子は横木方向で隣り合うため、正孔も同一横木方向で隣り合いやすく、バイポーラロン形成に有利な環境が実現している。

3. 電気伝導特性

本系の超伝導が起こる3GPa以上の高圧下での物性測定は、一般的には著しく困難である。筆者らは、最も基礎的データである電気抵抗の温度依存性を金属材料技術研究所と共同でキュービックアンビル型高圧物性測定装置を用いて測定した(図3)。大局的には、圧力の増加と共に半導体的な温度依存性から金属的な温度依存性へ変化する様子が見て取れる。超伝導は3GPa付近から現れ始め、5GPaで最大の超伝導転移温度(Tc=14K)を示した後、Tcは降下する(図3、挿入図)。

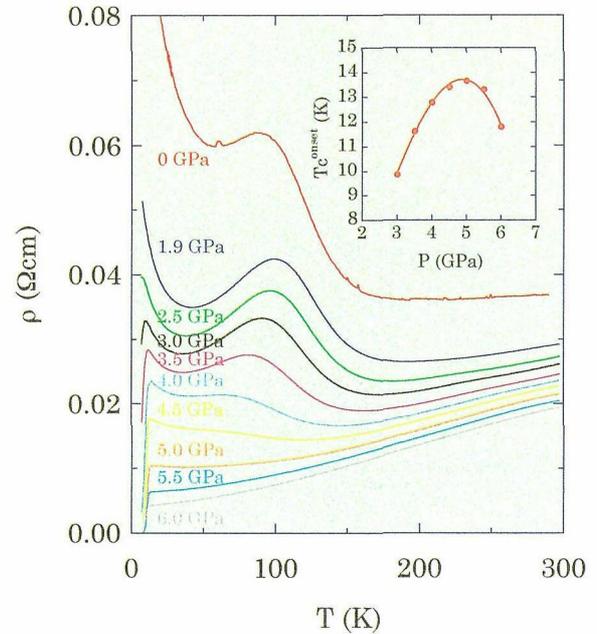


図3 Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu₂₄O_{41+δ}多結晶試料の電気抵抗の温度依存性。挿入図はTcの圧力変化。

一般的に、電気伝導はフェルミレベル近傍の低エネルギー励起によって支配されているため、そこでの様々な情報を取り出すことが可能である。図3における最大の特徴は、低圧領域において約50-150Kの間でブロードな抵抗極大を示すことである。この電気抵抗変化はNbSe₃などの擬一次元系物質のCDW的な振る舞いに非常によく似ている。つまり、150K付近で一度パリエルズ転移を起こすが、フェルミ面のネスティングの不完全さにより、100K付近で金属状態に再転移するという見方ができる。圧縮により面間の相互作用を強めると次元性が上がるのでフェルミ面のネスティングはさらに悪くなると考えれば、実験データのブロードなピークが消えていく様子と対応がつく。また、最適超伝導はこのブロードピークの消失に合わせて出現するので、理論的に予言されているCDWと超伝導の競合と考えることも可能である。通常、CDWは格子系とも強く結びついていることが知られているが、実際に、筆者らは、低温X線回折の実験から常圧下150K付近での格子異常を見だしている。今後のさらなる実験が必要である。

低温での電気抵抗の上昇は、この領域でバリアブルレンジホッピング伝導が成り立つことから、局在効果であると結論できる。この局在は梯子面内の構造変調に伴うランダムポテンシャルに起因すると考えられる。局在準位の状態密度は圧力増加に伴い単調に増えていく。また、キャリア熱励起の激しい室温での電気抵抗値は、圧力増加に伴い直線的に減少する。これらは圧力増加による面間距離の縮小が一次元鎖から梯子面への電荷移動を促すという抽象を裏付けている。

一方、5GPa以上の高圧領域では、電気抵抗が、通常の金属におけるBloch-Grüneisenの式ではなく、二次

元高温超伝導の場合と同様、 $\rho = \rho_0 + AT^n$ ($n \sim 2$ 、 ρ_0 : 残留抵抗) のベキ則に従う。これは、キャリア散乱が、フォノンではなく、主に磁気的な相互作用により影響を受けていることを強く示している。室温付近では僅かにベキが1に近づくが、これも、電子相関の強い系のフェルミ液体論 (SCR理論) とNMR測定から得られた T_1 (スピン-格子緩和率) の温度変化を考慮することにより理解することが可能である。

4. まとめと今後の展望

スピラダー系 $(\text{Sr, Ca})_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{4+x}$ の高圧誘起超伝導の起源を結晶構造と電気伝導特性の観点から考察した。特に重要な点は、圧力印加が一次元鎖-梯子間の相互作用を強め、鎖内頂点酸素との軌道混成を通じて正孔が梯子格子に移動することである。これは光学伝導度測定やマードルンク計算などの結果とも合致しており、超伝導が (一次元鎖ではなく) 梯子格子で起きていることを

強く証明するものである。

現時点における大きな問題は、 $(\text{Sr, Ca})_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{4+x}$ 系で実際に現れる超伝導が理論の予言するものと同じかどうかという疑問である。金属領域のキャリア伝導は大きな磁気励起により散乱を受けていると解釈できるので、確かに、狭義のBCS的描像ではなく二次元高温超伝導類似の機構が働いているように思える。ただし、梯子格子の次元性に関しては疑問点が多い。少なくとも格子変化で見ると、低温・高圧下では二次元相関が発達しているように思える。他の物性測定でもこれを支持する結果が出てきており、最近では、梯子格子というよりもむしろ梯子間相互作用をも考慮した梯子面全体において有限温度でのクーバー対形成が起きているという見方が浸透しつつある。一方、金属領域における T_c の抑制の原因も明らかではない。これはスピンギャップとの関連を明確にする必要がある。今後も、理論・実験双方からのさらなる検討が必要とされる。

受賞コーナー

第51回日本セラミックス協会 学術賞

「高融点単結晶の育成に関する研究」

第12研究グループ 主任研究官 大谷 茂樹

大谷は、浮遊帯域溶融法により大型の高融点単結晶育成に専念し、育成技術を改良・開発することにより、数々の遷移金属炭化物及びホウ化物の良質単結晶を育成してきた。その成果は以下に要約する。

①2000℃から3千数百度の高温領域での結晶育成を行うために、試料成分の蒸発及び熱移動を考慮して装置の改造・開発を行い、育成条件を調整して、現在までに4000℃近い高融点を持つ単結晶の育成技術を確立した。物質中で最高の融点を持つTaC (3983℃) やHfC (3928℃)、更にLaB₆などに比較して2桁近く蒸発の激しいTiB₂ (3220℃) の単結晶などは、世界中で大谷のみが育成可能な結晶である。

②浮遊帯域溶融法のための高周波電源の出力安定化装置を開発し、これによって結晶育成装置としては世界最高レベルの出力安定性 (0.03%) を達成した。その結果、電算機による結晶成長の制御が可能となり、高融点単結

晶の自動育成を初めて可能とした。

③世界で初めて亜粒界等の結晶欠陥を含まない大型単結晶の育成法を見だし、LaB₆やTiB₂などの良質単結晶を育成した。

④育成した良質の炭化物単結晶 (TiC、NbC等) は、その清浄な表面や、O₂やCO分子の吸着した表面、またカーボンの単層膜が形成された表面について、表面構造解析や、低エネルギーイオン (He⁺等) の散乱実験、電子エネルギー損失分光、光電子分光等の研究を活発化し、表面科学の進歩に貢献した。

以上のように、大谷は高融点単結晶の育成全般にかかわる技術の改良や現象の解明によりこの分野の先駆的な研究を行い、高融点材料の研究に大きく貢献し、また、波及効果として表面科学の研究を進展させた。最後に、結晶育成を続けてくるにあたり、周囲の方々に励まされ助けて頂いた。ここに、深く感謝する次第である。

— 特許紹介 —

「窒化ホウ素焼結体の製造方法」

「窒化ホウ素複合体の製造方法」

「窒化ホウ素焼結体の製造方法」

発明者 佐藤 忠夫 (第3研究グループ主任研究官)

ミラン フバーチェク

出願番号 特願平7-23484号

出願日 平成8年1月18日

公開番号 特開平8-198682号

公開日 平成8年8月6日

「窒化ホウ素複合体の製造方法」

発明者 佐藤 忠夫 (第3研究グループ主任研究官)
ミラン フバーチェク
出願番号 特願平7-23509号
出願日 平成8年1月18日
公開番号 特開平8-198681号
公開日 平成8年8月6日

六方晶窒化ホウ素 (hBN) は層状構造をもち、潤滑性、易切削性 (焼結体) があるなどの点で黒鉛によく似た物質であるが、白色の絶縁体で、熱伝導率が高く、耐酸化性に優れることから、耐熱・耐熱衝撃・耐食・絶縁・潤滑性を有する特異な工業材料となっている。

hBN は難焼結性であるため、通常は酸化物を焼結助剤に用いて加圧焼結する。その際、極めて弱い層間力を反映して、hBN の結晶粒は層面が発達して薄板状を呈する傾向が強く、また、酸化物がこれを促進する。その結果焼結体はBN層面が加圧軸に垂直に配向 (c軸配向) する組織をもつことになり、こは、加圧軸に垂直な方向での割れや熱伝導率の異方性の原因になっていた。

本発明は、従来とは逆に、a軸配向 (層面が加圧軸に並行に配向) する焼結体を得る方法に関するものであり、銅を焼結助剤を用いる。また、銅を効果的に作用させるためには、化学的方法により銅を原料のBN粉末に微細に分散させる。

一例を示せば、ホウ酸-尿素-硝酸銅 (重量比1:2.5:0.02) 混合物を加熱、融解後、1100℃まで段階的に昇温して、銅を0.1μm以下の微粒子で分散持する乱層構造BNを得た。これを30Mpa、1950℃で処理した結

果、密度97%の焼結体を得た。図1には加圧軸を含む面および垂直な面からのX線回折図を示した。層面からの反射 (002) とそれに垂直な反射 (100) との強度比からhBN結晶子がa軸配向していることが分かる。本発明の原理は、銅がhBNの積層方向への成長が促すことによるものと考えられる。銅は必要に応じて酸処理等で除去する。

本発明は今後、等方性焼結体の製造、還元性物質とBNの混合焼結等への応用も期待される。

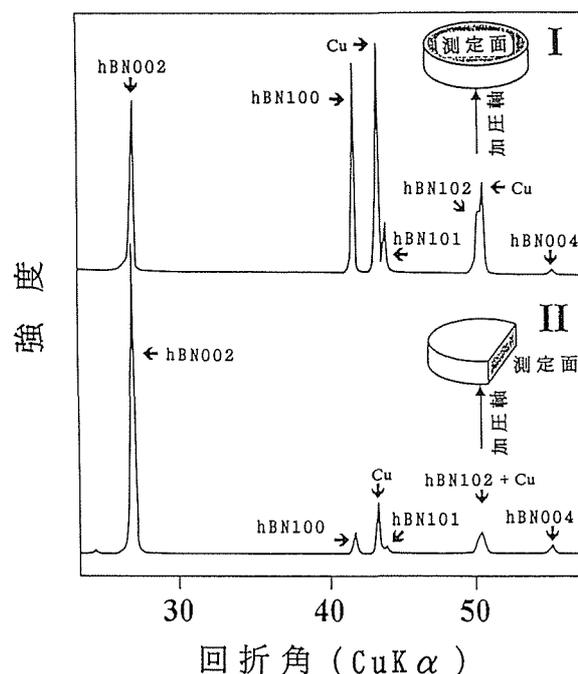


図1 焼結体のX線回折図の異方性。加圧軸 (I) および加圧軸に垂直な方向 (II) を法線とする回折図。

— お知らせ —

第25回無機材質研究所研究発表会

日時：平成9年11月26日 (水) 10:00~16:50

場所：科学技術庁研究交流センター

茨城県つくば市竹園二丁目20番地5号

プログラム

10:00~10:05 所長あいさつ

10:05~10:50 複合銀硫化物に関する研究

イオン導電性銀化合物と関連化合物

第2研究グループ 総合研究官 石井 紀彦

コメンテーター：林 宏哉 (岡山理科大学・教授)

脇原 将孝 (東京工業大学・教授)

銀を含む三元系硫化物について、主としてそのイオン導電性に着目して、相関係の解明を中心とした結晶化学的研究を行い、こうイオン導電性を示す新しい化合物を

合成するとともに、その組織と構造・物性の関係、相移転による構造・物性の変化等について、新しい知見を得た結果を報告する。また、これに関して複雑な構造をとる硫化物の研究の研究結果についても報告する。

10:50~11:35 窒化けい素に関する研究

組織制御による機械的性質の制御法

第3研究グループ 総合研究官 三友 護

コメンテーター：佐久間健人 (東京大学・教授)

広崎 尚登 (日産自動車(株)・

シニアリサーチャー)

窒化けい素焼結体は、高温用機械材料として期待されている。我々は、材料の高性能化と高信頼性を化学的背景により実現するために焼結過程において複合組織を発現させる自己複合化の概念を世界に先駆けて提唱した。

また、複合材料の合成、極微小領域の組成分析、破壊シミュレーション等を研究し、多結晶体の機械的性質の発現理由を検討した。

11:35~13:00 ポスターセッション及び昼休み

13:00~13:45 層状ランタン複合酸化物に関する研究
銅酸化物超伝導体・バナジウム複合酸化物・準結晶
第11研究グループ 主任研究官 加藤 克夫
コメンテーター：平賀 賢二(東北大学 金属材料研究所・教授)
戸叶 一正(金属材料技術研究所・総合研究官)

層状ランタン複合酸化物の熱化学、ソフトケミカルな酸化による超伝導体化、新しい超伝導層状銅酸化物の超高压合成と高酸素圧処理、バナジウム複合酸化物の合成、構造、相転移、磁気共鳴、およびクラスターモデルと最大エントロピー法による準結晶の構造解析と精密化法に関する研究の結果を報告する。

13:45~14:00 休 憩

14:00~14:40 B-C-N系に現れた多様な新規構造
ナノチューブとフラーレン
超微細構造解析ステーション 総合研究官 板東 義雄

B-C-N系に現れた多様な新規物質の電子顕微鏡による構造解析結果について包括的に述べる。カーボンチューブやカーボンフラーレンは既に飯島やKratoらにより報告されているが、カーボン以外の組成ではその存在がよく分かっていない。B-C-N系はカーボンと類似構造を取りやすいことからその存在が期待される。無機材研ではダイヤモンドアンビルセルを用いた高压下でのレーザービーム照射による新しい方法で純粋なBNのナノチューブを発見し、その組成や先端の構造を明らかにした。また、電子照射による新しい方法でBNやBC₂NのフラーレンがC₆₀と同様のサッカーボールの構造を取るのに対して、BNフラーレンは八面体型の構造を取ることを明らかにした。さらに、高压相のBC₂Nがダイヤモンド型構造を取ることもまた見いだした。

14:40~15:10

ガラスのインテリジェント光材料に関する研究
ガラスにインテリジェンスを！
第9研究グループ 総合研究官 貫井 昭彦

熱や光等の外部環境により誘起される非晶質物質の状態変化を基礎に引き、インテリジェント機能の具体化を試みた。そのためインテリジェント性発現の要素や現象

の発掘、種々の環境応答性ガラス・膜の探索・合成、ガラス特有の分相現象の解明、さらに状態変化現象の解明を通し、環境応答性を中心とした。インテリジェント性発現による材料化の基礎的研究。

15:10~15:40 圧力制御による結晶成長に関する研究
その場観察技術と微小重力実験

第13研究グループ 主任研究官 沢田 勉

圧力を動的に変えることにより、結晶成長を高速制御し、かつ、その時の結晶の状況を顕微鏡で直接観察する方法を開発した。小型光学圧カセルと圧力制御法の基本的特性について紹介する。また、圧力制御法の高速性を活かして樹枝状成長の微小重力実験を行った。そこで明らかになった、成長機構と重力効果について報告する。

ポスターセッションタイトル

「複合銀硫化物の合成、構造およびイオン伝導特性に関する研究」 和田 弘昭

「新規硫化物の合成と構造」 佐伯 昌宣

「カラムから成る複合結晶Sr_xTiS₃ (X=1.1~1.2)の結晶構造」 小野田みつ子

「イオン導電体Ag₇TaS₆の低温相(II相)の結晶構造」 小野田みつ子

「銀アージャイロダイト族化合物の赤外・ラマン分光」 石井 紀彦

「MBE法による硫化銀の合成」 野崎 浩司

「窒化けい素の自己複合化に関する研究」 三友 護

「耐熱性窒化けい素の作製に関する研究」 西村 聡之

「自由エネルギー理論による新しい初期焼結と粒成長速度式」 田中 英彦

「共有結合性結晶の破壊に関する研究」 上村揚一郎

「電子顕微鏡による窒化けい素の粒界構造の解析に関する研究」 板東 義雄

「T、T'-Ln₂CuO₄ (Ln=希土類元素)系の熱化学的検討」 室町 英治

「高温超伝導体の高压合成」 川嶋 哲也

「スピンドラー系(Sr, Ca)₁₄Cu₂₄O_{11+δ}の結晶構造と超伝導」 磯部 雅朗

「局在ホールを多量に含む新超伝導体」 小野 晃

「酸素過剰123型銅酸化物超伝導体の合成」 岡井 敏

「カルシウムフェライト型構造の超構造をとる希土類バナジウム複合酸化物の合成と結晶構造」

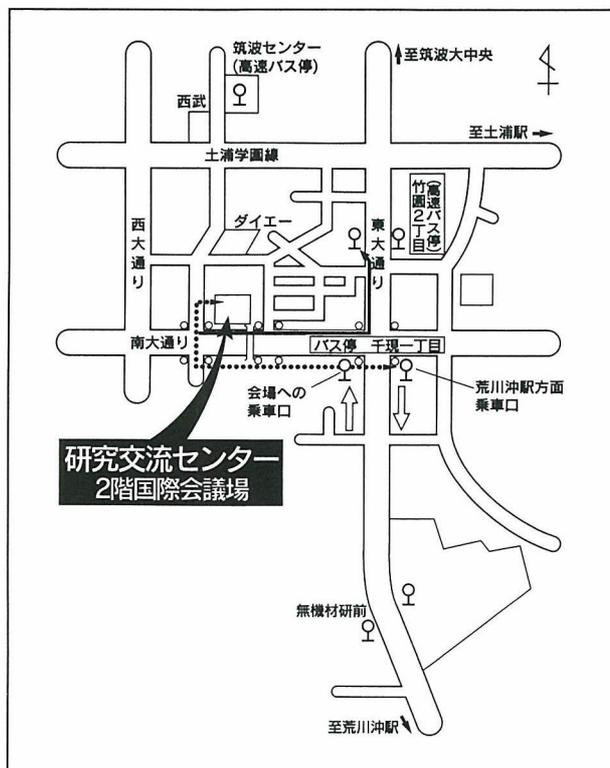
菅家 康、加藤 克夫

「ホランダイト関連相バリウムバナジウム複合酸化物の合成と結晶構造」 菅家 康

「磁性金属NaV₆O₁₁の構造相転移」 菅家 康

「NaV₆O₁₁のNMR」 内田 吉茂

- 「準結晶の多次元クラスターモデルと構造精密化」 山本 昭二
「準結晶の構造解析と最大エントロピー法」 山本 昭二
「インテリジェント性発現の要素と現象」 貫井 昭彦
「ガラスの高度光学機能化」 井上 悟
「環境応答性酸化物複合膜」 和田 健二
「薄膜 (TeO₂/Te) 水蒸気センサー」 末原 茂
「構造変化その場観察」 谷口 健英
「電子照射によるガラスからの鉛微粒子の析出」 松井 良夫
「圧力制御による結晶成長に関する研究」 沢田 勉



外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4415	Electronic-structure modification and the adsorption site of oxygen on alkali (Cs) covered surfaces studied by normal exit Li-ion spectroscopy	Q. B. Lu・左右田龍太郎 D. J. O' Connor B. V. King	Physical Review Letters 77, 3236-3239, 1996
4416	Electronic-structure effect on core-level excitation and charge transfer in ions scattering from alkali-metal-covered surfaces	Q. B. Lu・左右田龍太郎 D. J. O' Connor B. V. King R. J. MacDonald	Physical Review B 54, 8389-8392, 1996
4417	Preparation, crystal structure and silver ionic conductivity of the new compound Ag ₈ TiS ₆	和田 弘昭・石井 紀彦 小野田みつ子・丹所 正孝 佐藤 晃	Solid State Ionics 86-88, 159-163, 1996
4418	Silver ionic conductor Ag ₉ GaSe ₆ studied by Ag and Ga NMR	丹所 正孝・和田 弘昭 石井 紀彦・小野田みつ子	Solid State Ionics 86-88, 155-158, 1996

メ モ

年月日	研究会名	題 目
9. 8. 19	第8回超微細構造解析研究会	電子顕微鏡による合金・無機材料の研勢について
9. 8. 22	第10回生体活性材料研究会	ヘテロ界面の研究について
9. 8. 26	第2回マルチコアワークショップ研究会	酸化物超伝導体、特に炭酸基型相の合成について
9. 9. 4	第4回ソフト化学研究会	リチウムイオン伝導性ガラスと電池への応用について

年月日	研究会名	題 目
9. 9. 10	第12回焼結研究会	1) 焼結理論について 2) 焼結について
9. 9. 12	第1回高圧安定超伝導体研究会	高安定超伝導体に関する最近の話題について
9. 9. 18	第14回耐熱材料研究会	テープ形成についての基礎データとして、粒子間の相互作用をAFMを用いた研究について

発 行 日 平成9年11月1日 第166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

