

# 無機材研ニュース

第141号

平成5年9月

## 磁性体 $AV_6O_{11}$ (A=Na, Sr) の結晶構造

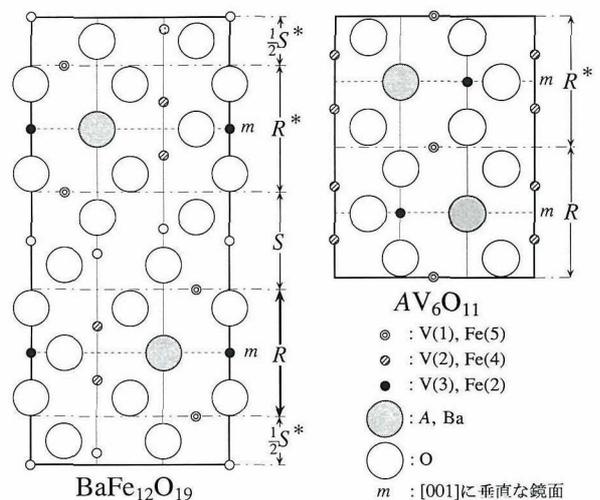
第11研究グループ 主任研究官 菅家 康

+3~+4 混合原子価領域のバナジウム複合酸化物は種類が少ない。一般性の高いスピネル相、ペロブスカイト関連相にほぼ限られる。これは、雰囲気制御によるバナジウム酸化数制御の難しさ、自発磁化を示す系が無いことによる磁性への興味の希薄さ等から、探索研究が少なかったためと思われる。一方で、これらの酸化物は局在と非局在(遍歴)との境目にある3d電子のふるまいを研究する恰好の対象とされ、単純酸化物のマグネリ相と共に電氣的磁氣的性質が研究されてきた。3d電子の局在-遍歴性は、遷移金属酸化物一般の電氣的磁氣的性質の解釈の一つの大きな鍵を握っている。

最近 $V^{3+}-V^{4+}$ 領域で $NaV_6O_{11}$ <sup>1)</sup>が見いだされたが、電氣的磁氣的性質は不明であった。 $NaV_6O_{11}$ は3種のV席を持つ。 $V^{3+}$ と $V^{4+}$ は各々特定の席に片寄った分布をとるのか否か、 $Na^+$ が2価、3価のカチオンに変わり、 $V^{3+}/V^{4+}$ 比が変わった場合に同型の相は存在するのか、存在するならば $V^{3+}$ と $V^{4+}$ の分布はどのように変わるのか、3d電子の局在-遍歴の観点から興味深い。以上を踏まえ、 $AV_6O_{11}$ 相 (Aは+2価または+3価) の探索を試みた。

石英封管法を用いた固相反応により、 $AV_6O_{11}$  (A=Ca, Sr, Ba, La, Nd) の合成を試みた。A=Srに限り成功し、1473~1673Kで $SrV_6O_{11}$ の粉末及び単結晶が得られた<sup>2,3)</sup>。 $NaV_6O_{11}$ は $NaVO_3$ 融液の電解還元で見いだされた<sup>1)</sup>が、封管法を用いた固相反応でも合成できる<sup>4)</sup>。単結晶は2段階の加熱手順で得られる<sup>3,4)</sup>。

$AV_6O_{11}$ は、永久磁石材料の $BaFe_{12}O_{19}$  (マグネトプランバイト型)<sup>5)</sup>と結晶構造が関連する<sup>3)</sup> (第1図)。 $BaFe_{12}O_{19}$ はスピネルブロック(S)とRブロックから成り、[001]に沿った配列順序は単位格子あたりRSRSである。 $AV_6O_{11}$ はRブロックのみから成り、対応する配列順序はRRである。 $AV_6O_{11}$ において、V(1)八面体は[001]に垂直な面内で稜共有で網目状の層を成す。V(2)八面体は[001]に垂直な鏡面( $z=1/4, 3/4$ )を挟んで同じV(2)八



第1図  $BaFe_{12}O_{19}$ と $AV_6O_{11}$  (共に六方晶系、 $P6_3/mmc$ ) との結晶構造 (110断面) の比較<sup>10)</sup>

面体と隣接し、面共有の二量体を成す。V(3)席は理想的にはその鏡面上にあり、三方両錐型5配位をとる。 $AV_6O_{11}$ のV(1)、V(2)、V(3)の各席数の比率は3:2:1である。

De Royら<sup>1)</sup>は、 $NaV_6O_{11}$ に対して可能な3種の空間群 $P6_3/mmc$ 、 $P\bar{6}2c$ 、 $P6_3mc$ のうち、対称心を欠く $P\bar{6}2c$ を選んだ。しかしパイフット対回折強度の詳細な検討から、 $NaV_6O_{11}$ 、 $SrV_6O_{11}$ は共に対称心を持つ空間群 $P6_3/mmc$ に属することが判明した<sup>3)</sup>。対称心の有無は後に、 $NaV_6O_{11}$ の低温結晶構造の重要な鍵を握ることがわかった<sup>6)</sup>。

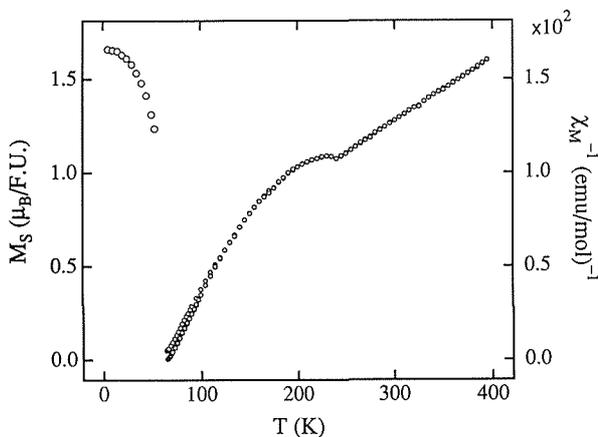
$NaV_6O_{11}$ はキュリー点 ( $T_c$ ) が64.2Kの、[001]を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示す<sup>7)</sup>。5Kでの自発磁化は組成式当たり $1.7\mu_B$ である (第2図)。磁化率は75~110Kと240K以上でキュリー・ワイス則に従う。 $T_c$ 付近のワイス定数が正(66K)であるから、 $T_c$ 以下の磁気秩序は強磁性的と考えられる。ワイス定数の符号は240K以上で負(-81K)となる (第2図)<sup>7)</sup>。

第3図に $NaV_6O_{11}$ の[001]に垂直、平行方向の電気抵

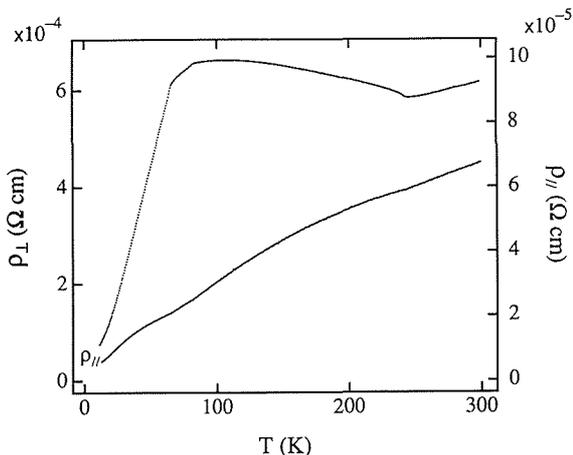
抗率 $\rho_{\perp}$ 、 $\rho_{\parallel}$ の温度依存性を示す<sup>4,7)</sup>。 $\rho_{\parallel}$ は全温度領域で金属的である。 $\rho_{\perp}$ は $T_c$ 以下で金属的であるが、それ以上ではほぼ一定値をとる。ただし245Kに異常があり、それ以上では金属的、それ以下では半導体的である。245Kの転移点は磁化率の異常に対応する。 $T_c$ 以下では $\rho_{\perp}$ 、 $\rho_{\parallel}$ 共に金属的であるから、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は局在d電子型のフェリ（またはフェロ）磁性ではなく、遍歴電子弱強磁性と予想される<sup>7)</sup>。 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ にも、対応する転移が約70K(= $T_c$ )と約320Kに存在し、 $T_c$ 以下で $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ と同様な自発磁化を示す<sup>8)</sup>。ただし、 $T_c$ 以下で絶縁体となる点で $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ と異なる。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ での $\text{V}^{3+}$ と $\text{V}^{4+}$ の分布を調べるために、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ の $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ による置換を試み、Ti、Cr、Feは特定の席に集中するのか、無秩序に分布するのかについて検討した。後者では置換は可能で、 $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  ( $T=\text{Ti}: 0 < x \leq 1.5$ 、 $T=\text{Cr}: 0 < x \leq 1.0$ 、 $T=\text{Fe}: 0 < x \leq 1.4$ )を得た<sup>2)</sup>。前者での置換は成功せず、かわりにマグネトプランバイト型 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ <sup>9,10)</sup>を見いだした。

KEKのHRPで得られた粉末中性子回折データをもと



第2図  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の自発磁化（左）および磁化率の逆数（右）の温度依存性<sup>7)</sup>



第3図  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の抵抗率の温度依存性<sup>7)</sup>

に、 $\text{SrTiV}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrTi}_{1.5}\text{V}_{4.5}\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrCrV}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrFeV}_5\text{O}_{11}$ の結晶構造をRIETANで決定した<sup>2)</sup>。Vによる中性子の散乱はスピン非干渉性散乱が大部分であり、干渉性散乱（回折）にはほとんど寄与しない。従ってVを他の元素で置換すると他の元素のみが中性子回折によって“見える”ことになる。これを利用してVとTi、Cr、Feとの判別に成功した。

各 $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ のマーデルングエネルギー計算から、V(1)席は+3価、V(2)席は+4価、V(3)席は基本的に+3価のカチオンを好むことがわかった<sup>2)</sup>。一方、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ が八面体型6配位以外をとる例は報告がない。特に $\text{Cr}^{3+}$ ( $d^3$ )では、八面体型6配位のと結晶場により電子状態が安定化される。Ti<sup>4+</sup>、V<sup>4+</sup>は共に5配位を取りうる。一方 $\text{Fe}^{3+}$ ( $d^5$ )は四面体型4配位もとりやすい。三方両錐型5配位(V(3)席)はある意味で四面体型4配位に近いことを考慮すれば、以上から、TiはV(2)、CrはV(1)、FeはV(3)に集中すると期待される。しかし実際には、Feが全くV(1)に入らないこと、CrがV(3)にほとんど入らないことを除けば、各Tイオンは特定の席に片寄らず3種の席に無秩序に分布する(第1表)<sup>2)</sup>。以上から、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ の+3価と+4価のカチオンはかなり無秩序に分布していることが示され、遍歴d電子の存在が強く示唆される。

$\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ( $T_c$ 約240K)も自発磁化を示し、磁化容易軸は[001]に平行である<sup>9)</sup>。 $T_c$ は圧力を加えると上昇する<sup>11)</sup>。 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造を、粉末X線回折データと、JAERIのHRPDで得られた粉末中性子回折データから、RIETANにより決定した<sup>10)</sup>。 $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ 系と同様遷移金属イオンの分布は基本的に無秩序であり、遍歴d電子の存在が示唆される。

磁気秩序を担う元素としてバナジウム以外含まない物質が自発磁化を示す例は今までになく、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$ 系の磁性は興味深い。同じ $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$ 領域のマグネリ相(金属-絶縁体モット転移)、正スピネル型 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ (金属伝導性、キュリー・ワイス常磁性)とは全く異なる性質である。磁気構造の解明をめざして研究を進めたい。既知のマグネトプランバイト型化合物( $\text{AT}_2\text{O}_{19}$ )では、Aの酸化数は+2~+3に、Tの主成分は四面体型4配位を好む $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ に限られていた。 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ はこれ

第1表  $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ の各席におけるTイオンの占有率<sup>2)</sup>

占有率	$\text{SrTiV}_5\text{O}_{11}$	$\text{SrTi}_{1.5}\text{V}_{4.5}\text{O}_{11}$	$\text{SrCrV}_5\text{O}_{11}$	$\text{SrFeV}_5\text{O}_{11}$
$g(\text{V}(1))$	0.12(2)	0.13(2)	0.15(1)	0.0
$g(\text{V}(2))$	0.24(3)	0.39(3)	0.23(2)	0.238(4)
$g(\text{V}(3))$	0.16(7)	0.35(9)	0.07(6)	0.564(8)

らを覆す最初の例である。今後も新物質の探索を進めたい。

文献

- 1) M.E. de Roy, J.P. Besse, R. Chevalier and M. Gasperin, J. Solid State Chem. **67**, 185 (1987).
- 2) Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, J. Solid State Chem. **92**, 261 (1991).
- 3) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, Acta Cryst. **C48**, 1376 (1992).
- 4) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and Y. Matsui, J. Solid State Chem. **89**, 130 (1990).
- 5) W.D. Townes, J.H. Fang and A.J. Perrotta, Z. Krist. **125**, 437, (1967).
- 6) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi, E. Akiba and K. Kato, Proceedings of the 5th

International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, in the press.

- 7) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2530 (1991).
- 8) Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 722 (1992).
- 9) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato and S. Takekawa, J. Solid State Chem. **95**, 438 (1991).
- 10) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi and K. Kato, J. Solid State Chem. **104**, 319 (1993).
- 11) S. Tamura and Y. Kanke, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 4386 (1991).

## LaB<sub>6</sub>単結晶の結晶性と高温硬度

第12研究グループ 主任研究官 大谷 茂樹

### 1. はじめに

高周波誘導加熱フローティング・ゾーン (FZ) 法は、試料自身が発熱体となり形成した溶融帯を試料自身により保持するので、高融点の大型単結晶の育成に最適である。現在、4000°C近い融点をもつ結晶の育成も可能である。しかしながら、転位や亜粒界が一般に含まれ、育成上の大きな問題となっている。

これら欠陥は、図1(a)が示すように、急な温度勾配から生じる熱応力により結晶中を転位が動く(塑性変形)ために、導入されると思われる。従って、結晶の塑性変形について調べることで、成長後の結晶性の低下を抑える有効な方法が見いだされるものと期待される。

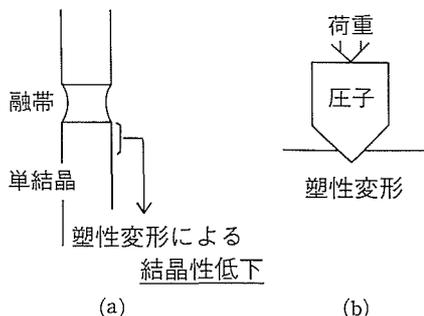


図1 (a) FZ法  
(b) 高温ビッカース硬度測定の様式図

ここでは、熱電子陰極材であるLaB<sub>6</sub>単結晶を試料として選んだ。結晶性が育成条件に大きく依存するからである。LaB<sub>6</sub>は、図2に示すように、2715°Cで一致溶融す

る。通常、ほぼ定比組成をもつ融液(融帯)より結晶(直径1cm程度)を育成するが、熱陰極作製に障害となる亜粒界が結晶中に存在する<sup>[1,2]</sup>。この粒界は、CeB<sub>6</sub>、PrB<sub>6</sub>、NdB<sub>6</sub>を添加することで、電子放射特性を低下させることなく、除去できる<sup>[3-6]</sup>。一方、添加しなくとも、融帯組成を定比よりLa過剰(B/La ≤ 3.6)あるいはB過剰(B/La ≥ 11)に制御し、図2が示すように、育成温度を融点より200°C低下することでも、粒界のない良質な単結晶が得られる(溶媒移動FZ法)<sup>[7,8]</sup>。ここでは、これら良質化の原因を高温ビッカース硬度の測定より調べたので紹介する。

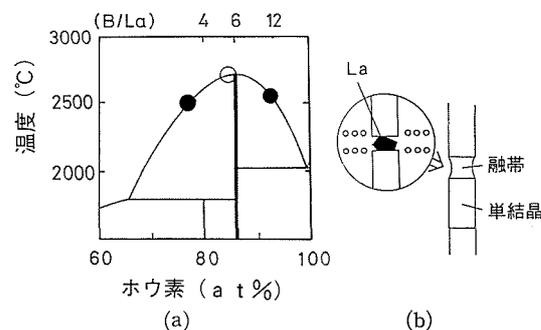


図2 (a) LaB<sub>6</sub>相図(○—従来法での融帯、●—溶媒移動FZ法での融帯)  
(b) 溶媒移動FZ法(La溶媒の場合)

### 2. 実験

FZ法により育成したLaB<sub>6</sub>、(La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)B<sub>6</sub>、(La<sub>0.82</sub>Pr<sub>0.18</sub>)B<sub>6</sub>、(La<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.15</sub>)B<sub>6</sub>各単結晶より、(100) (110)

(111) 面をもつ直方体 ( $5 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ ) を切り出した。測定面は、 $0.3 \mu\text{m}$  のアルミナを用い、鏡面に研磨した。

ピッカース硬度の測定は、高温微小硬度計 (株ニコン、QM-2) を用い、真空中、室温より  $1300^\circ\text{C}$  の温度範囲でおこなった。ダイヤモンド圧子を用い、荷重は  $500\text{g}$ 、 $10$  秒間の保持とした。室温より測定する場合は、室温付近での試料の割れを避けるため、荷重  $200\text{g}$  とした。

### 3. 結果および考察

図3に、 $\text{CeB}_6$  固含量と粒界密度の関係を示す。30%以上の固溶により粒界が除去される<sup>[3]</sup>。従って、ピッカース硬度の測定には、 $\text{LaB}_6$  結晶と粒界が消失する組成 ( $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$ ) $\text{B}_6$  をもつ結晶を用いた。結果を図4に示す。硬度は3つの直線部分よりなり、2つの屈曲点が  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  と  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  に見られる。屈曲点は試料が単結晶の場合に観測され、低温側屈曲点以下の温度域では弾性変形が、高温側屈曲点以上の温度域では塑性変形が、両屈曲点の間では両者の変形がおこると、言われている<sup>[9]</sup>。結晶性に影響する塑性変形領域 ( $>800^\circ\text{C}$ ) において、( $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$ ) $\text{B}_6$  結晶が  $\text{LaB}_6$  結晶より数%高い硬度を示した。Laとサイズの異なるCeが固溶することで転位の運動を妨げる(固溶体硬化)ためである。このことが、成長後の結晶性の低下を抑制したと思われる。確認のため、 $\text{PrB}_6$  や  $\text{NdB}_6$  添加により粒界が消失する組成をもつ ( $\text{La}_{0.82}\text{Pr}_{0.18}$ ) $\text{B}_6$ 、( $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}$ ) $\text{B}_6$  結晶の硬度測定を行った<sup>[4,5]</sup>。それら結晶の硬度が、図5に示すように、 $\text{CeB}_6$  添加結晶と全く同じ値を示すことから、数%の硬度の増加(固溶体硬化)が粒界の形成を抑制したものと結論付けられる。他の結晶面、(110) や (111) 面、での測定においても同

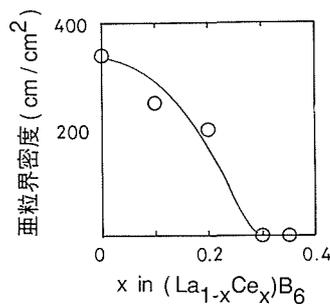


図3  $\text{CeB}_6$  固含量と亜粒界密度

様の結果が得られ、測定面によらず固溶体硬化による良質化が確認できる。不純物添加による良質化の例として、数百ppm程度のIn添加による無転位GaAs結晶など半導体結晶の育成が知られているが、転位よりも大きな欠陥である亜粒界(最大3度程度の方角のずれ)も固溶体硬化により除去されることが明らかになった。

図5は、また、希土類添加結晶以上の硬度をもてば、粒界が形成されないことを示している。横軸がホモロジャス温度(硬度測定温度/育成温度)であることから、

分母にある育成温度を下げれば硬度は左から右へ移動する。 $\text{LaB}_6$  結晶の硬度は、育成温度を  $200^\circ\text{C}$  下げること、希土類添加結晶の硬度に重なる。(100) 以外の面における測定においても、 $150\text{--}200^\circ\text{C}$  の低下で重なる。従って、硬度測定は、 $150\text{--}200^\circ\text{C}$  の育成温度の低下により粒界を含まない結晶の育成を予測している。この予測は、本文初めに記した溶媒移動FZ法による実験結果 ( $200^\circ\text{C}$  の低下) とよい一致を示す<sup>[7,8]</sup>。

又、結晶性は、成長直後即ち、融点直下の温度において強く影響を受けるので、融点での硬度からも議論できる。Si、Geなどの半導体結晶やAlなどの金属結晶で、融点の80-90%の温度まで硬度が測定されており、図5におけるプロット(ホモロジャス温度-硬度の対数)を行うと直線で減少する<sup>[10]</sup>。従って、 $\text{LaB}_6$  結晶と希土類添加結晶の硬度を融点まで直線で外挿すると、測定面に依らず、それぞれ、 $150\text{kg}/\text{mm}^2$ 、 $200\text{kg}/\text{mm}^2$  となる。粒界を含まない  $\text{LaB}_6$  結晶を得るには、育成温度において希土類添加結晶の硬度  $200\text{kg}/\text{mm}^2$  である必要がある。その硬度を示す温度は、図5に示す(100)面の測定では融点以下  $300^\circ\text{C}$  で、他の測定面(110)や(111)面では、融点以下  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  である。従って、 $\text{LaB}_6$  結晶の育成温度を融点より  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  下げることバウンダリーを含まない結晶の育成が予測され、実験結果と一致する。

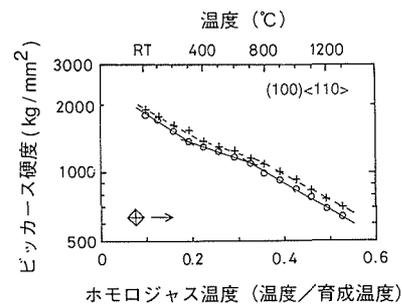


図4 高温ピッカース硬度 (○— $\text{LaB}_6$ 、+—( $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$ ) $\text{B}_6$ )

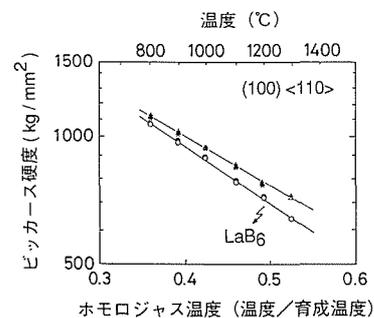


図5 高温ピッカース硬度 (○— $\text{LaB}_6$ 、●—亜粒界を含まない  $\text{LaB}_6$ 、+—( $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$ ) $\text{B}_6$ 、×—( $\text{La}_{0.82}\text{Pr}_{0.18}$ ) $\text{B}_6$ 、△—( $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}$ ) $\text{B}_6$ )

### 4. まとめ

高温ピッカース硬度の測定により、希土類添加  $\text{LaB}_6$  結

晶の良質化が固溶体硬化によることを、また、溶媒移動 FZ法による良質化が育成温度の低下にあることを確認した。LaB<sub>6</sub>結晶以外に、WCを添加したTiC結晶の場合も固溶体硬化により亜粒界が減少することを確認している。

今後、硬度測定が、試料作製など測定自体簡便なことから、添加物の選定や育成条件の設定など結晶の良質化に役立つものと思われる。

〈参考文献〉

- [1] T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane, J. Crystal Growth 30 (1975) 193.  
 [2] S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 100 (1990) 658.  
 [3] S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 108 (1991) 425.  
 [4] S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 113 (1991) 329.  
 [5] S. Otani, S. Honma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Alloys and Comps. 179 (1992) 201.  
 [6] S. Otani, H. Hiraoka, M. Ide and Y. Ishizawa, J. Alloys and Comps. 189 (1992) L1.  
 [7] S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 118 (1992) 461.  
 [8] S. Otani, S. Honma, Y. Yajima and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 126 (1993) 466.  
 [9] Y. Kumashiro, A. Itoh, T. Kinoshita and M. Sobajima, J. Mater. Sci. 12 (1977) 595.  
 [10] A.G. Atkins and D. Tabor, Proc. Roy. Soc. Lond. A. 292 (1966) 441.

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3094	Analysis of the HfC (111) Surface structure by impact collision ion scattering spectroscopy (ICISS)	速水 渉・左右田 龍太郎 相沢 俊・大谷 茂樹	Surface Science 276, 209~307, 1992
3095	ALKALINE EARTH HYDROXIDES WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS	石沢 芳夫 末長 久夫・小松 優 J. Hala J.W. LORIMER A.F. VOROB'EV D.I. MUSTAFIN	SOLUBILITY DATA SERIES 52, 12~13・19・21・29・ 34~35・37~38・44・47・ 77・136~137・140・143・ 157~158・168~169・179・ 182・184~185・194~196・ 199・202~205・207・ 209~214・218~219・ 222~225・235・246・259・ 262・264~265・269・272・ 274・279・283・298~300・ 302・317~319・322~324・ 327~329・336~338・342, 1992
3096	Superconductivity in Ba <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>2</sub> prepared at 2GPa	小野 実	Physica C 200, 296~300, 1992
3097	Diamond recovered from Shocked Fullerenes	関根 利守	Proc. Japan Acad. 68, B, 7, 95~99, 1992
3098	還元ガス中処理によるMgTiO <sub>3</sub> セラミックスの相・微構造の変化	柴垣 茂樹・伊藤 憲治 羽田 肇・田中 順三	Journal of the Ceramic Society of Japan 100, 10, 1261~1265, 1992
3099	Comparison of IR-Transmission Method with the Conventional DTA Method (kissinger Plot) in the Crystallization Study of Iron Tellurite Glass	白畚 信一 西田 哲明・井上 悟 高島 良正	Bull. Chem. Soc. Jpn. 65, 1927~1931, 1992
3100	Rietved analysis of the composite crystal in superconducting Bi <sub>2+x</sub> Sr <sub>2-x</sub> CuO <sub>6+y</sub>	山本 昭二・室町 英治 泉 富士夫・石垣 徹 浅野 肇	Physica C 201, 137, 1992
3101	Dynamic light scattering analysis of solutions from which lysozyme crystals grow	J.B. Bishop W.J. Fredericks S.B. Howard	Journal of Crystal Growth 122, 41~49, 1992
3102	新しいゾル-ゲル前駆体からのハイドロキシアパタイトの生成とディップコーティング	沢田 勉 門間 英毅	PHOSPHORUS LET- TER 15, 13~16, 1992
3103	Diamond deposition using an X-Y stage in a d. c. plasma jet chemical vapour deposition	松本精一郎・真鍋 裕司 日比野幸信	JOURNAL OF MATE- RIALS SCIENCE 27, 5905~5910, 1992

3104	Carbon-vacancy concentration dependences of electrical properties of NbC <sub>x</sub> single crystals	石沢 芳夫・大谷 義樹 野崎 浩司・田中 高穂	J. Phys.: Condens. Matter 4, 8593~8598, 1992
3105	低純度β型窒化ケイ素粉末のガス圧焼結	広崎 尚登・安藤 元英 秋宗 淑雄・三友 護	Journal of the Ceramic Society of Japan 100, 11, 1366~1370, 1992 日本結晶学会誌 34, 5, 290~297, 1992 J. Appl. Phys. 72, 8, 3250~3254, 1992
3106	超伝導酸化物の結晶化学と圧力誘起構造変化—最近の話題	泉 富士夫	Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 5, 171~178, 1992 日本結晶学会誌 34, 5, 316~323, 1992
3107	Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO <sub>3</sub> single crystals with various [Li]/[Nb] ratios	古川 保典・佐藤 正純 北村 健二・矢島 祥行 皆方 誠	J. Appl. Phys. 72, 8, 3250~3254, 1992
3108	SURFACE STRUCTURE OF DIAMOND PREPARED IN A COMBUSTION-FLAME PLASMA	岡田 勝行・小松正二郎 石垣 隆正・松本精一郎 守吉 佑介	Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 5, 171~178, 1992
3109	鉄、コバルトを含む2201型ビスマス複合酸化物の変調構造 (高分解能電顕観察)	松井 良夫・柳澤佳寿美	日本結晶学会誌 34, 5, 316~323, 1992
3110	MODIFICATION OF TITANIUM CARBIDE POWDERS IN R.F. INDUCTION PLASMA	石垣 隆正・田中 順三 佐藤 忠夫・守吉 佑介 M.I. Boulos	Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 5, 251~256, 1992
3111	Thermionic emission properties of rare-earth-added LaB <sub>6</sub> crystal cathodes	大谷 茂樹・平岡 秀雄 井出 勝・石沢 秀夫	Journal of Alloys and Compounds 189, L1~L3, 1992
3112	何に見えますか? プラズマのつくる即興芸術	石垣 隆正	バウンダリー 8, 10, 44~46, 1992
3113	熱プラズマCVDダイヤモンド膜の均質化の試みと表面モルフォロジー観察	松本精一郎・岡田 勝行	応用物理 61, 7, 726~730, 1992
3114	新超伝導酸化物の結晶構造と格子欠陥	泉 富士夫	化学工業 44, 1, 15~27, 1993
3115	II-VI光素子材料励起子系のパルスレーザー分光	南 不二雄・江良 皓	電気学会電子材料研究会資料 EFM-92-25, 27~34, 1992
3116	Three Types of Ternary Selenides with Layered Composite Crystal Structures Formed in the Pb-Nb-Se System	大沢 吉直・後藤 義人 秋本 順二・角田 達夫 相馬 貢・小野田 みつ子	Jpn. J. Appl. Phys. 31, 8A, L1096~L1099, 1992
3117	Crystal growth diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature	山岡 信夫・赤石 實 神田 久生・大沢 俊一	Journal of Crystal Growth 125, 375~377, 1992
3118	Fine Structural and Morphometric Investigations of Muscle Mitochondria in a Case of Mitochondrial Encephalomyopathy (MELAS)	白石 博康・小泉 準三 斉藤基一郎・鈴木 利人 板東 義雄・大福浩二郎 水工 勝義・大越 教夫 猪股 吉三	J. Clin. Electron Microscopy 25, 1, 9~20, 1992
3119	明日の実用化をめざす高温構造材料の最先端		材料科学 29, 5, 246~251, 1992
3120	超高分解能電子顕微鏡の性能と成果 (II)	松井 良夫・堀内 繁雄	電子顕微鏡 27, 2, 181, 1992
3121	透光性YAGセラミックスの合成と特性評価	羽田 肇・関田 正實 三橋 武文・白岩 信一 柳谷 高公 小林 一昭・寺倉 清之	エレクトロニク・セラミクス 1, 17~23, 1993
3122	「第一原理計算でどこまで行けるか?」		鉱物学雑誌 21, 4, 211~216, 1992
3123	A NOVEL SCANNING X-RAY DIFFRACTO-MICROSCOPE/X-RAY POWDER DIFFRACTOMETER USING CONVERGED X-RAY BEAM	雪野 健・岡村富士夫 野崎 浩司・小林 勇二 山田 義行	Advances in X-Ray Analysis 35, 1275~1283, 1992
3124	Note on the Phase Diagram of Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5(1-x)</sub> Ta <sub>5x</sub> O <sub>15</sub>	月岡 正至・浜崎 真一 高重 正明・清水 文直 鈴木 晴彦・沢田 正三 相沢 俊・石沢 芳夫	Journal of The Physiscal Society of Japan 61, 12, 4669~4470, 1992
3125	遷移金属炭素化合物表面上の単原子層グラファイトとフィールドエミッターへの応用		炭素 155, 335~346, 1992
3126	Diffusion of Aluminum, Scandium and Gallium Ions into Lithium Niobate Single Crystals	羽田 肇 J.K. YAMAMOTO	Journal of the Ceramic Society of Japan 101, 1, 121~123, 1993
3127	Increased optical damage resistance in Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped LiNbO <sub>3</sub>	北村 健二・木村 茂行 J.K. Yamamoto 北村 健二・井伊 伸夫 木村 茂行・古川 保典 佐藤 正純 小野 晃・堤 正幸	Appl. Phys. Lett. 61, 18, 2156~2158, 1992
3128	Superconductivity in Sr <sub>2</sub> RCu <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (R=Dy, Ho, Er, Tm and Yb)		Physica C 204, 43~49, 1992
3129	Combustion-Flame Deposition of Diamond	岡田 勝行・小松正二郎 守吉 佑介	Journal of CHEMICAL VAPOR DEPOSITION 1, 157~180, 1992

3130	CONTRIBUTION OF OXYGEN BONDING STATES TO THE ANISOTROPY OF 2D-ACAR FROM POSITRONS IN OXIDES	千葉 利信	J. Phys. Chem. Solids 53, 12, 1677~1682, 1992
3131	単結晶スメクタイトの超高压・高温水熱合成	中沢 弘基	日本結晶学会誌 34, 354~357, 1992
3132	Magnetic circular dichroism of zinc-blende-phase MnTe	安藤 工兒・高橋 謙一 奥田 高士・梅原 雅捷	PHYSICAL REVIEW 46, 19, 12~289, 12~297, 1992
3133	SCANNING X-RAY ANALYTICAL MICROSCOPE USING X-RAY GUIDE TUBE	下村 周一・中沢 弘基	Advances in X-Ray Analysis 35, 1289~1293, 1992
3134	Preparation of LaB <sub>6</sub> single crystals from a boron-rich molten zone by the floating zone method	大谷 茂樹・本間 茂 矢島 祥行・石沢 芳夫	Journal of Crystal Growth 126, 466~470, 1993
3135	High-resolution transmission electron microscope Study of effects of cobalt substitution on the stability and perfection of YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>y</sub> superconductors	柳沢佳寿美・松井 良夫 児玉 泰治・山田 裕 松本 武彦	Physica C 183, 197~206, 1991
3136	AN EVALUATION OF THE EQUATION OF STATE OF LIQUID CARBON AT VERY HIGH PRESSURE	関根 利守	Carbon 31, 1, 227~233, 1992
3137	SOLIDIFICATION OF IODIDE IONS BY REACTION WITH Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	小玉 博志	JAERI-M 92207 142~146, 1992
3138	ケイ素系セラミックス	三友 護・米屋 勝利	工業材料 41, 3, 101~101, 1993
3139	High-pressure phases of boron nitride grown by laser-assisted plasma chemical vapor deposition from BCl <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> + Ar	小松正二郎・守吉 佑介 笠松 充男・山田家和勝	J. Appl. Phys. 70, 11, 7078~7084, 1991
3140	炭素系素材	藤木 良規・佐藤洋一郎	資源地質特別号 13, 161~166, 1992
3141	Characterization of Apatite Layer Formed on Bioactive Glass-Ceramic A-W	大槻 主税・青木 幸正 小久保 正・板東 義雄 根尾 富志・山室 隆夫	Bioceramics 5, 87~94, 1992
3142	A comparative study of ultrastructures of the interfaces between four kinds of surface-active ceramic and bone	根尾 富志・小谷 晴弥 中村 武史・山室 隆夫 大槻 主税・小久保 正	Journal of Biomedical Materials Research 26, 1419~1432, 1992
3143	粒界の組成を分析する一分析電子顕微鏡の最近の進歩一	板東 義雄	セラミックス 27, 12, 1183~1188, 1992
3144	The Growth of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Single Crystals by the Czochralski Method	森田 章二・関和 秀幸 戸嶋 博昭・宮沢 靖人	Journal of the Ceramic Society of Japan 101, 1, 108~112, 1993
3145	ファインセラミックスの試験法規格の現状	田中 英彦	工業材料 41, 4, 17~22, 1993
3146	Preparation of a New Strontium Titanium Sulfide Sr <sub>x</sub> TiS <sub>3</sub> (X=1.05-1.22) with Infinitely Adaptive Structures	佐伯 昌宣・小野田 みつ子	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 102, 100~105, 1993
3147	The Layered Composite Crystal Structure of the Ternary Sulfide, (BiS) <sub>1.07</sub> TaS <sub>2</sub> "BiTaS <sub>3</sub> "	後藤 義人・小野田 みつ子 秋本 順二・後藤 みどり 大沢 吉直	Jpn. J. Appl. Phys. 31, 12A, 3946~3950, 1992
3148	高周波熱プラズマ中でのチタンカーバイドの溶解・蒸発に関する熱力学的検討	石垣 隆正・松本精一郎 守吉 佑介	電気化学および工業物理化学 61, 2, 253~254, 1993
3149	Self Diffusion of Oxygen in PLZT Ceramics	M.I. Boulos 羽田 肇・田中 順三 伊崎 暢・白寄 信一 渡辺 明男・辻 一弘	Journal of the Ceramic Society of Japan 101, 1, 133~138, 1993
3150	Effects of Mn Ions on the Piezoelectric Property of (Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	伊崎 暢・羽田 肇 渡辺 明男・内田 吉茂 田中 順三・白寄 信一	Jpn. J. Appl. Phys. 31, 9 B, 3045~3047, 1992
3151	駆け出し合成屋の中性子回折入門記	菅家 康	波紋 Neutron Network News 3, 1, 37~38, 1993
3152	Calcium adipate hydrogen phosphate hydrate (No42-1798) Calcium succinate hydrogen phosphate hydrate (No42-1799)	門間 英毅	Powder Diffraction File (Inorganic and Organic Date Book) 735~735, 1992
3153	SELF SEEDING EFFECTS ON THE TRANSITION BETWEEN THE LOW AND THE HIGH-T <sub>c</sub> PHASE IN SAMPLES OF THE Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM BY SOLID PHASE REACTION	高橋紘一郎・太田 正恒 佐藤 忠夫・坂田好一郎 竹中 正・関 毅裕 友成 肇・清藤 雅弘	Phase Transitions 41, 169~174, 1993

