

無機材研ニュース

第59号

昭和54年10月

代表的電子セラミックス材料の 基礎的諸問題

最近の電子セラミックス材料開発のアクティビティは年に目をみはるものがある。ただ残念なことに開発が先行して、機能と構造あるいは合成法と構造とを相関させるべく時間の余裕をもたないよう見受けられる。電子セラミックス材料のようないわゆるファインな材料は、その高次構造（粒界、非晶質構造、粉末表面、非平衡構造、不純物や空隙の介在）であるため、上記相関性を確立することはそれほど容易なことではないが、ひとたび正しい相関性を見出すことができれば、材料開発のための新しい知識を勝ち取ることができて、以後フィロソフィをもった開発が可能となろうというものである。

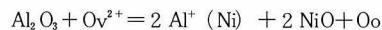
それでは、電子セラミックス材料についての学理的問題点はどのようなものであろうか。本稿では代表的電子セラミックス、NiO P型半導体、PZT圧電体、希土類添加型BaTiO₃半導体、BaTiO₃及びPbTiO₃誘電体についての新しい考え方を簡単に述べることにする。

NiO-P型半導体

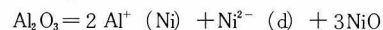
NiOは代表的P型半導体で、このものに高原子価もしくは低原子価元素を添加、固溶させた場合の欠陥平衡については、Wagner, Verweyらによって系統的に研究が進められ、いわゆる原子価制御機構理論として体系づけられていて、固体の反応性、物性に及ぼす不純物の役割や不純物添加効果を理解する大きなより処となっている。この理論によって、例えば不純物添加体の電気伝導度などは定性的にはあるが見事に説明されているのである。

図1はNiO及びAl³⁺を添加、焼成したNiOセラミックスの単結晶グレインに対する酸素の体積拡散係数、 D_L 、を示したものである。一般に金属酸化物セラミックスの D_L と粒界拡散係数、 D_g 、との相互関係は未知であって、いわゆるO²⁻交換法から多結晶体の D_L を算出することは極めて困難であるが、図1は我々の方法によって解析した結

結果を示したものである。明らかなようにAl³⁺添加体の拡散係数は真性体に比較して、その不純物制御領域において約4桁減少している。このことは、拡散が空孔機構で進行するものであれば、Al³⁺添加体の酸素空孔量が、真性体に比較してその桁数だけ少ないことを意味している。したがって、Al³⁺添加によって生成する過剰プラス電荷Al_{Ni}³⁺は酸素空孔の減少によってもその電荷が補償されることになり、これを次のよう（一例）に記述される。



Ov²⁺は電子を解離した酸素空孔、O_oは酸素の正規位置に酸素イオンが2価で存在していることを示している。ちなみにWagnerらの表式は次式によって与えられる。



Ni²⁺(d)はホールを解離したNiの空孔を示している。なお、提案式から出発しても、Al³⁺添加によるホール、つまり伝導度の変化式はWagnerらの結論と一致するのである。

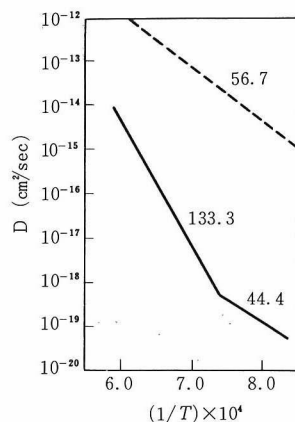


図1
NiO (---) と 1 at. %
Al添加NiO (—) の体
散係数。数字は活性化
エネルギー(kcal/mol.)

“PZT” 圧電体

一般にいわれる “PZT” 圧電体は PbO , ZrO_2 , TiO_2 粉末の固体間反応によって得られるが、得られたものは常に正方晶と三方晶の共存体になることが知られている。この事実について、Isupov (Sov. Phys. Solid State **12**, 1084 (1970), Solid State Commun. **17**, 1331 (1975) 及び Ari-Gur (Solid State Commun. **15**, 1077 (1974) は共存平衡図を提案している。“PZT” 圧電体が、正方晶、三方晶相境界で示す異常に大きな電気機械結合係数を利用するかぎり、境界での相関係を理解することは大変重要な問題となっている。

図2は、固体間反応によって得られた “PZT” の X 線回折法から得られた $\Delta d/d$ (d : 面間隔) と格子定数との関係から計算された組成変動の焼成時間変化を与えたものである。組成変動とは、結晶学的等価位置に二種もしくはそれ以上の元素が導入可能な場合、これらが均一に分布していない状態とでも主義されよう。明らかなように、“PZT” の生成時での組成変動は異常に大きなもので、十分高い温度で長時間アニールすることによっても、消滅することはない。ペロブスカイト $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ の B 位置に導入される Ti^{4+} , Zr^{4+} は等原子価であるため、たとえ組成変動が起こっていても系の電気的中性条件が乱されることはない。したがって組成変動は一層起こりやすい状態にあると考えることができよう。

このような組成変動が “PZT” に導入されると相関係はどのようになるであろうか。このことに対する解答は明快である。すなわち、例として “PZT” の組成を相境界近傍にとったとすれば、その組成の上限値 (Ti 基準) は明らかに正方晶領域に、また下限値では三方晶領域に入ることになり、したがって共存状態が実現することになるのである。かくして Isupov, や Ari-Gur の相図は疑わしいものと結論されるのである。

このような事実を考慮して、組成変動のない “PZT” の新しい “湿式一乾式組み合わせ合成法” が開発された。このものの三方晶、正方晶の相境界での誘電率は、乾式

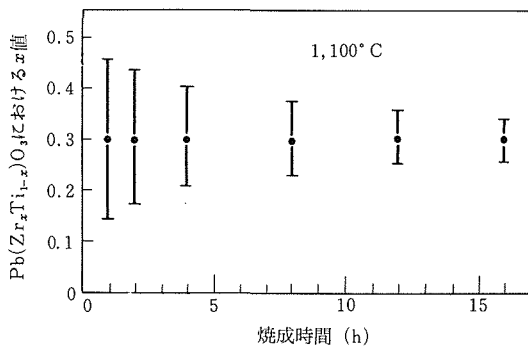


図2 平均組成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ の “PZT” を 1000°C で加熱した場合の組成変動幅の時間変化

法に比べて十分大きなもので、誘電率と電気機械結合係数のある種の比例関係を期待するかぎり、優れた圧電体になる可能性がある。

希土類添加型 BaTiO_3 半導体

BaTiO_3 に希土類を添加して、高温 ($\sim 1,400^\circ\text{C}$) で熱処理すると簡単に半導体化して、このものは PTC サーミスター、粒界層コンデンサー、バリスターのホストとして有用な用途をもっている。この場合の半導体化機構はどのようなものであろうか。佐分利 (当時、村田製作所) は Verwey 流に考えて、 La^{3+} 添加によって $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ の混合原子価状態になるものとし、その結果それらの電子交換によって n 型に半導体化するものと考えた。

この種半導体のもう一つの興味ある事実 BaTiO_3 に約 0.3% 程度の希土類を添加、焼成した場合には半導体化するが、このレベルを少しでも越えると半導体化しなくなることである。このような一見奇妙な事実を説明するために 0.3% の添加限界を越えると La^{3+} は Ti^{4+} に置換し始め、その結果トラッピングセンターが形成されて高抵抗になるものと考えた。実際、牧島 (当時東京大学、物性研) らは Sm を添加した BaTiO_3 のルミネッセンスの研究において、また竹田らは Gd^{3+} 添加した BaTiO_3 の ESR の研究において、希土類がペロブスカイト ABO_3 の B 位置に置換可能であることを示唆しているのである。

事実はどのようなものであろうか。実際には、ERS などの手法によって Ti^{3+} は確認されないのである。X 線回折強度、比重、酸素の自己拡散係数の各測定結果から次のことが結論されるのである。 La^{3+} の添加によって、第一段として、 NiO に Al^{3+} を添加した場合と同様に過剰プラス電荷 La^+ (Ba) は酸素空孔の減少によって補償される。この補償が完了すると過剰プラス電荷は A 位置及び B 位置陽イオン空孔の生成によって補償される。ここまでの補償過程では、電子伝導に寄与する電子の生成は起こらない。

図3には $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{Ti}_{3-\delta}\text{O}_{3-\delta}$ の x を変化させて高温 ($\sim 1,400^\circ\text{C}$) に加熱後、急冷した試料について電気伝導度を測定

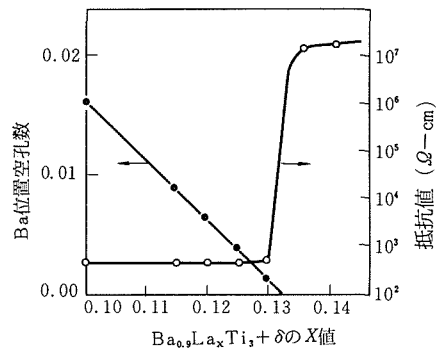


図3 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{Ti}_{3-\delta}\text{O}_{3-\delta}$ 組成の x の値と Ba 位置空孔数と電気抵抗値との関係

した結果で、 x の変化によるA位置空孔の変化が同時に記録されている。この図からの結論は、ペロブスカイト ABO_3 にA位置空孔が存在することが半導性に直接もしくは間接に影響するということである。

それならばその間接的關係とはどのようなものであろうか。A位置空孔を含むチタン酸バリウムと含まないチタン酸バリウムの昇温に伴う酸素空孔量の変化の測定結果から次の結論が得られるのである。すなわち前者試料では、ある温度 ($\approx 1,200^\circ\text{C}$) から急激に酸素の熱解離が起こって、その結果、ホストに電子をトラップした酸素空孔の生成が認められる。このことによって当該系はn型に半導体化することができる。つまり La^{3+} の添加、固溶は直接原子価制御機構などによって伝導電子を生成するのではなく、単に陽イオン空孔の生成に役割を果たすのである。陽イオン空孔のうちA位置空孔の存在は、系の化学結合強度を弱め、その結果、このものを高温に加熱すると酸素解離を起こして電子をトラップした酸素空孔が生成するものと結論されたのである。

ある濃度以上の希土類を添加することによって絶縁化するこの種半導体の特異な現象は、トラッピングセンターの生成によるものではなく、ある濃度以上でA位置空孔量が極端に減少して、このものを高温に加熱した場合酸素解離が起こらないことによるものと結論される。

PbTiO₃微粒子強誘電体

BaTiO₃、PbTiO₃は各々そのキュリー温度が 490°C 、 120°C の代表的強誘電体であり、これら強誘電体の誘電的性質が、セラミックスとしてのグリーン径もしくは、粉末としての粒子径に強く依存することが早くから知られていたのである。図4はホットプレスされたBaTiO₃セラミックスの常温での比誘電率とグリーン径との関係を示したもので、グリーン径が7ミクロンから減少すると、比誘電率は増大し(右側の現象)、約1ミクロンで約5,000に達するが更にグリーン径が減少すると比誘電率は再び減少する(左側の現象)。左側の現象については極めて多くの研究がある。図4はBrandmayrのデータであるが、その他にもPbO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂系ガラスから析出したPbTiO₃セラミックス、湿式合成して得られたBaTiO₃粒

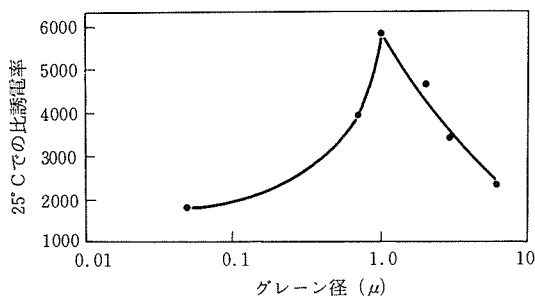


図4 BaTiO₃セラミックスの誘電率とグリーン径の関係

末、しゅう酸チタンバリウムを熱分解したBaTiO₃焼結体、BaCO₃とTiO₂との固体間反応によって得たBaTiO₃磁器、あるいはBaTiO₃磁器を摩砕して得たBaTiO₃粒子について左側の現象が認められているのである。

Pb²⁺のアルカリ溶液とTiCl₄溶液とから湿式的に沈殿させこれを焼成して得たチタン酸バリウム微粒子は多かれ少かれ陽イオン空孔と陰イオン空孔を含むことが、化学分析及び比重測定の結果から明らかになった。このような欠陥は昇温とともにTiO₂を遊離して欠陥量を減少するといった意味で非平衡的性格をもっている。

図5はこのようにして得られたチタン酸鉛の正方歪(自発分極の大きさのパラメータ)と欠陥量との関係を示している。この図には同時に結晶子の大きさとの関係をも記録されている。従来主張されているような正方歪や誘電率(図省略)と結晶子の大きさとの一義的対応は認められない。一方、正方歪と含有する非平衡の欠陥量との対応は明確で、これは自発分極軸に並んだTiと酸素の“相互作用”の結果として発生し、したがって欠陥の導入は自発分極の発生にネガティブに働くことを示している。

ここで重要な論点を示す必要がある。すなわち出発沈殿体の種類を固定して、各温度で焼成してその結晶子径を制御した各種試料では、結晶子の大きさと正方歪の大きさは見掛け上、ある対応を示すのである。この場合はもちろん正方歪と欠陥量も相関性をもっている。

結局、固体微粒子の生成は平衡状態からかけ離れた条件で生成するため、系内には多かれ少かれ非平衡の欠陥が導入され、これが微粒子の物性を制御することになり、たとえ結晶子径と物性との対応が図面上で得られたとしても、これは見掛けのことであることが多いことを示唆できるのである。

一方、このように大量の非平衡的な欠陥が系内に導入されると、必然的に組成変動が発生し、例えばキュリー点などのような物性を制御することにもよるのである。

紙数の都合で解説が皮相的になってしまった。意とすところを汲み取っていただければ幸いである。

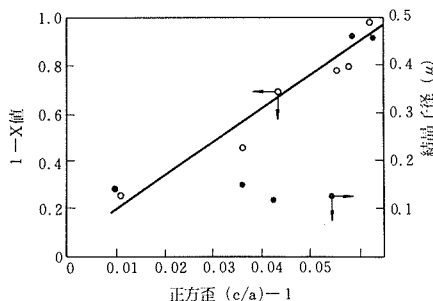
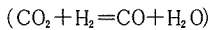
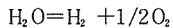
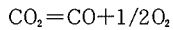


図5 チタン酸鉛微粒子の組成パラメータ、 $1-x$ 、結晶子の大きさと正方歪との関係

酸素分圧制御法の改良

金属酸化物，とりわけ遷移金属酸化物，もしくは遷移金属を含む複合酸化物の合成に際しては，気相の酸素分圧が重要な役割を果たすことが多い。例えば，二価の鉄，又は二価，三価両方の鉄を含むような複合酸化物の合成には，気相中の酸素分圧をかなり低いところで制御することが必要となる。このような低酸素分圧の制御には，従来から $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系等の混合ガスを炉内に流動させる方法が用いられている。この方法は，下記のような，気体の解離平衡を利用したものである。



ここで，各反応の平衡定数は，炉の設定温度により決まり，炉内の酸素分圧は，混合気体の初期混合比を変えただけで，簡単に変化させることができる。

この方法の特徴は，混合気体が酸素分圧の変化に対して大きな緩衝能力を有していることであり，系外からの微量の酸素の混入や，混合比のわずかなふらつきは，酸素分圧に対して重大な影響を与えない。したがって，精度良く酸素分圧を制御することができるのである。実際，安定化ジルコニア等を用いた酸素センサーにより，炉内の酸素分圧は容易に実測できるが，実測値と平衡定数から求めた計算値を±0.3%程度の誤差で一致させるのは，それほど困難ではない。

しかし，このような良い一致は，上記の化学平衡が成立していることが前提であって，これが満たされるためには炉の温度が十分高いことが必要である。平衡が成立するための温度の下限は，炉の構造や気体の流速により，

若干異なるが， $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系では1150℃， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系では900℃程度といわれている。これより低温では，反応速度が小さくなる結果，気体が炉内に滞在する時間内に平衡に到達せず，実測値と計算値は大きく異なってくる。原理的には，気体の流速を小さくすれば，滞在時間はいくらかでも大きくなるが，その場合，熱拡散による気体の分離が無視できなくなり，やはり実測値と計算値は一致しなくなる。後述のように，炉内の気体が平衡状態にあることは，酸素分圧を制御する上で極めて重要な条件であってこれが満たされない低温では，精度の良い制御は困難なのである。

我々は，触媒を用いることによって，平衡の成立する温度領域を低温側に拡張することを試みた。図1が我々の用いた装置の概要である。ガスミキサーにより所定の割合に混合された， $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系混合気体は，まず触媒炉(1)に導入され，触媒充填層を通過した後，細管を通して急冷され，炉(2)へと導入される。酸素分圧は，炉(2)内の安定化ジルコニア電池により実測された。 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系を用いる場合は，触媒炉を通過した気体中には，水蒸気が含まれているため，それが凝縮しないように，二つの炉の連結部分は露点以上に保つ必要があった。この装置は，混合気体をあらかじめ触媒上で反応させ，急冷することによって，逆反応を防ぎながら，実際に試料が存在する炉へ導入しようとするものである。つまり平衡に達するのに必要な反応の大部分を触媒炉中で行わせようというわけである。

触媒は，少量の酸化鉄をアルミナ中に分散させた鉄-アルミナ触媒を用いた。この触媒は $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系

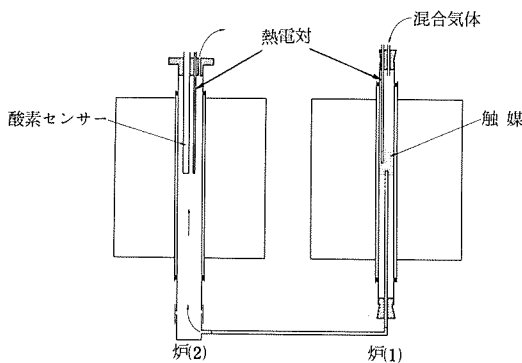


図1 実験装置の概要

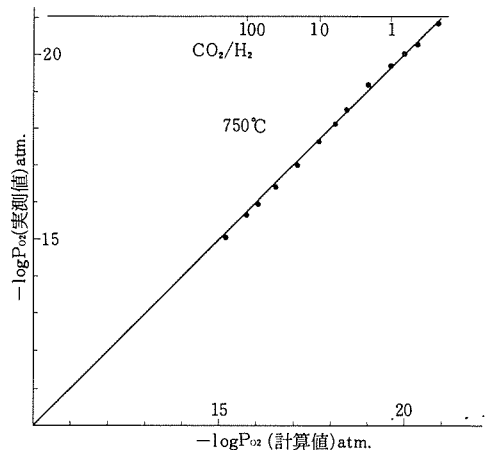


図2 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系における実測値と計算値の比較

共に有効であった。酸化鉄のみでも、水性ガス反応に有効であることは良く知られているが、触媒炉中の鉄の総量をできるだけ少なくすることは、触媒自身の酸化還元反応に関与する酸素量を少なくするという意味で重要である。

図2, 図3に750℃における実測値と、計算値の比較を、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系、 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系についてそれぞれに示す。両者は良く一致しており、750℃という低温にもかかわらず、炉(2)内の気体は平衡状態にあることを示している。ここで注意しなければならないのは、触媒炉の温度である。炉(2)内で平衡酸素分圧を得るためには、そこに供給される気体の組成が、炉(2)の温度における平衡組成に十分近いことが必要である。この条件を満たすように触媒炉の温度を設定しなくてはならない。このために我々の採用した方法は極めて簡単で、装置への気体の供給を止めて、その後の酸素センサーの示す酸素分圧値の経時変化を測定するというものである。もし炉(2)内の気体が平衡状態にないと、供給停止後、気体は炉内に滞留し、平衡状態へ向かって酸素分圧の急激な変化が起こる。この変化が起こらないように、触媒炉の温度を設定すれば良いのである。このようにして求めた触媒炉の最適温度は(我々の装置では) $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系の場合、炉(2)の温度とほとんど等しく、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系では、それより数十度高くする必要があった。

最適温度を注意深く決定してやれば、550℃程度の低温でも、実測値と計算値は±1%の誤差内で一致することが確認できた。触媒を用いない場合数十%の誤差があることからすれば、これは満足すべき結果と考えられる。

最後に本装置を用いて行った、ウスタイト (FeO_x) の実験について述べる。ウスタイトの不定比性 (xの値) は気相の酸素分圧により変化するが、1000℃の両者の関係を $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系混合気体を用い、熱天秤法により求めた。実験は二種類の方法で行った。最初は、触媒炉を使用せずに非平衡状態の気体により酸素分圧を制御した場合、

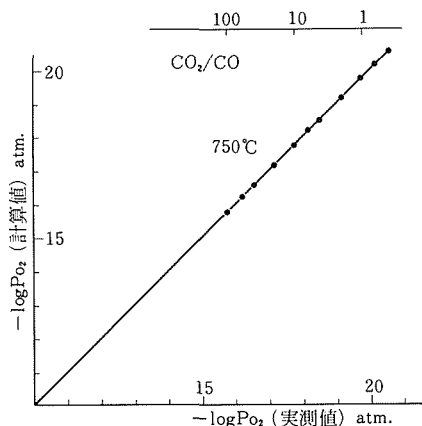


図3 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系における実測値と計算値の比較

次は触媒炉を使用した場合である。図4に得られた結果を示してある。図の縦軸には酸素分圧の実測値の対数をとっている。また実線はGiddingsとGordon (1973) が、 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系混合気体法及び固体電池法によるいくつかの結果を整理して得た関係である。触媒炉を用いた実験の結果は彼等の値と良く一致するが、用いない場合は大きく異なってくることがわかる。この不一致は、炉内の気体が平衡状態にない場合酸素センサーによりモニターされた酸素分圧と実際に試料が感じている酸素分圧の間には差があることを示している。この差はいったい何に起因するのであろうか。考えられる主要な要因は、試料自身の触媒作用である。つまり、ウスタイトは水性ガス反応に対して強い触媒能をもつため、試料の表面近傍の気体は、より平衡に近い状態にあると考えられる。したがって、試料の実際に感じる酸素分圧と安定化ジルコニア電池表面のそれとは一致しないのである。ウスタイトに限らず、このような現象は他の物質でも起こると思われる。一般に炉内の気体が平衡にない場合、その酸素分圧を実測することはあまり意味がないといえる。触媒炉を使用すると、この問題は解消され、精度の良い制御が可能になるのである。

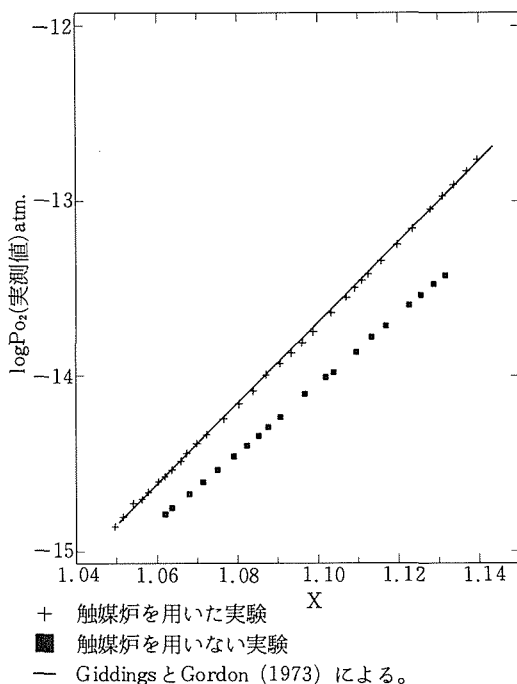


図4 1000℃におけるウスタイトの不定比性と酸素分圧

ノーベル・シンポジウムに出席して

1979年8月6日から10日にかけて“Direct imaging of atoms in crystals and molecules”というテーマでストックホルム郊外のリディング島で開催されたノーベルシンポジウムに出席した。世界12ヶ国からノーベル財団により指名された33名が参加し、日本からは4名であった。

本シンポジウムはスウェーデンの王立学士院、文部省、自然科学研究会議、銀行協会などの後援の下にノーベル賞で有名なノーベル財団が主催するものである。1965年の第1回以来毎年約3回異なるテーマで行われ、今回は第47回であった。テーマはその時々トピック的なものであり、これまでのものの中から例を挙げると、(第3回) ガンマ・グロブリン、(7) 人権の国際的保護、(11) 生体巨大分子における対称性と機能、(16) ホルモン、(21) プラズマから惑星へ、(22) 重合体研究へのESRの応用、(26) 科学と技術の連携、(34) 生体膜の構造、(39) 翻訳の理論と実際、(41) 人類の起源、(44) 科学政策の倫理、(45) 文学における自然などである。来年度は(49) 石油の涸渇と新エネルギー秩序などが予定されている。

今回のテーマはストックホルム大学アレニウス研究所のMagnéli 教授の提案によるものである。最近10年間に世界的な規模で展開された高分解能電顕による原子の直接観察と、その材料及び生体科学への応用について、世界の第一線の科学者を一堂に集めて討論し、現状の分析と、将来の指針を得ることがシンポジウムの目的であった。

近年電顕の製作技術及び結像理論の進歩により、結晶内の原子配列が我々の眼に見えるようになったことは周知の事実である。その結果、積層欠陥、点欠陥、クラスター、転位芯、粒界、微細双晶、あるいは、単位胞の大きさの尺度でのintergrowth などが解明され、特に無機化合物の結晶化学に飛躍的な発展をもたらした。

一方、超高压電顕の改良により解像力が更に向上してきた最近では、電顕像より結晶構造自体を直接決定することが試みられるようになってきた。現在、当所で稼動中の1 MV電顕の解像力は世界最高であり、筆者はこの電顕によるBi複酸化物、酸化珪素などの構造解析について講演した。

高分解能透過型電顕に関連して残されている問題は次のようである。(1)電子線照射に伴う試料の損傷を、いかにして軽減するか。(2)解像力を更に高め、軽元素まで見えるようにするにはどうしたらよいか。(3)厚い結晶からのコントラストの計算方法。(4)薄く、かつ、均一な試

第4 研究グループ主任研究官 堀内繁雄

料を作る技術の開発。

上記のうち、(1)が最も解決しにくい問題である。しかし、最近これを克服すべき有力な方法が提案された。その一つは、電顕をすばやく操作し、試料結晶が電子線による損傷を強く受ける前に撮影を完了してしまうという方法である。このようなフィルム上のコントラストは肉眼では識別し得ないが、光学的操作によりコントラストを浮き上がらせることができる。実際にケンブリッジ大学のKlug らはこの方法で生体巨大分子の構造解析に成功している。

電子線による損傷を軽減するもう一つの方法は試料を電顕内で冷すことである。HeidelbergのDubochet は液体He温度において電子線損傷が300倍近く軽減することを見出した。

ノーベル・シンポジウム終了後、筆者は西ドイツ、ミュンヘン郊外にあるシーメンス社の中央研究所を訪れた。現在ここでは超伝導レンズを用いた電顕を試作中である。水を含む結晶は電子線損傷に敏感であり、超高压電顕によっても観察中に脱水反応を起こしてしまう。上記の超伝導レンズ電顕では試料もレンズと同じ極低温に保たれるので、電子線照射による損傷が抑制され、水を含んだままの状態が撮影し得ると予想された。テスト用試料として $Mg(OH)_2$ を用い、2日間 Drs. Dietrich 及び Knappek の協力を得て実験を行った。結果は、幸い予想が適中して、 $27\text{\AA}$ 巾の結晶格子縞の撮影に成功した。これは含水結晶でも高分解能写真が撮影し得ることを示す最初の例である。今後ゴニオメータを装着すること、及び、加速電圧並びに励磁を更に高めることができれば、生体のように軽元素より成り、電子線照射に極めて敏感な試料からでも結晶構造像が撮影されるようになるであろう。



コーヒー・ブレイクの時コスレー博士と

ウイスコンシン大学に滞在して

第12研究グループ主任研究官 青野正和

ウイスコンシン大学のあるマディソンはシカゴから北西へ飛行機で15分である。田舎の停車場を連想させるマディソン空港へ降り立ったのは10月30日であった。以後同僚の一人となるドイツ人の車で大学宿舎へ向ったが、透き通るような黄色に紅葉したメープルの林とその奥に見え隠れする湖の景観に心が奪われ、運転しながら話しかけてくる彼のドイツなまりの英語がほとんど聞き取れない。大学宿舎で私達家族を持っていたものは家具も数物もないガラとしたレンガ造りの建物であった。科学技術庁・宇宙開発関係在外研究員としての私の米国での生活はこうしてスタートした。大陸性の気候の秋は短い。夏から冬へ一足飛びである。着任後一週間で木々は裸になり、二週間後には一面の雪景色となった。こうして朝は雪かき、昼間は研究、夕方は家具探しという慣れない生活が始まった。

私の専門は光電子分光法による固体表面の研究であるが、光電子分光の分野では数年前に一つの革命的進歩があった。それは電子分光器を回転可能にしてスペクトルの角度依存性を測定するいわゆる角度分解型光電子分光法が開発され、得られる情報量が飛躍的に増大したことである。無機材質研究所では早くから、この方法の将来性に着目して装置を設置し、世界的水準を念頭に置いた研究を進めてきた。ところが、光電子分光法は最近更に第二の革命を迎えつつある。それは米国のウイスコンシン大学、スタンフォード大学、ドイツのDESYを初めとするいくつかの電子加速器共同利用施設において電子軌道放射光を励起光とする光電子分光の実験が盛んに行われ始めたことである。強力に優れた偏光性をもちエネルギー可変である電子軌道放射光を自在に駆使して測定されるデータとそれに基づいて繰り広げられる詳細多岐にわたる議論を載せて海を渡ってくる論文の数々は常々私達に焦線を感じさせていた。日本でも東京大学原子核研究所でこの方面の研究が進められているが、施設の能力の限界のためなかなか思うにまかせない状況にある。筑波の高エネルギー物理学研究所に建設中のフォトン・ファクトリーは完成の暁には世界第一級的能力をもつことになるが、その完成にはまだ2年以上待たなければならない。

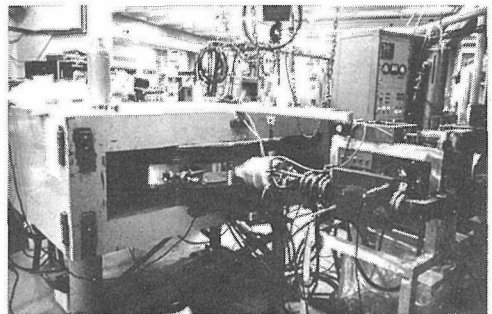
私の今回の渡米の目的はウイスコンシン大学シンクロトロン放射光センターにおいてこの分野の第一人者ともいふべきDean Eastman のグループと共同研究し、遅れのギャップを少しでも縮めたいということであった。

10か月という期間は必ずしも長くはなかったが、幸い

にもいくつかの興味ある成果を挙げる事ができた。

常に世界をリードするデータを産み出してきたウイスコンシン大学シンクロトロン放射光センター (SRC) は実はトウモロコシ畑の中に立つバラックである。この中にオペレーション・システムがあり、電子を加速するシンクロトロン、加速された電子を貯め込むストレージ・リング、そして実験施設は地下にある。シンクロトロンと言ってもその直径はわずか2.3mに過ぎない。これだけの施設で、しかも東海岸からも西海岸からも遠く離れた立地条件の悪さにもかかわらず、SRCが数々の画期的成果を挙げてきた原因を列挙することは、日本の高度経済成長の原因を論ずるのと同様、必ずしも簡単ではない。もちろん所長のEdnor Roweをはじめとするオペレーター・サイドのたゆまざる努力を忘れることはできない。彼らは朝8時半から夕方6時まで週5日間年中無休で施設を運転し、我々ユーザーに放射光をまるで空気のように感じさせてくれる。世界の著名なグループが入れ換り立ち変わりやってくるというユーザーの質の高さも原因として考えられる。しかしこれらはすべて原因ではなくむしろ好循環の結果のように私には見える。SRCは小じんまりとした施設で家族的雰囲気が感じられるが、ここで行われている研究の90%近くが光電子分光に集中しているため、ユーザー相互の競走意識はすさまじい。これもSRCの研究水準を高めている一つの原因かも知れない。

10か月間の研究を終えて日本に向けて立つ日、マディソンは夏の盛りであった。緑の葉を繁らせたメープルの林を通して湖に浮かんだ無数のヨットを眺めながら、着任当時の雪の中での苦労をむしろ懐しく感じつつマディソンをあとにした。



ウイスコンシン大学の電子シンクロトロン

第7回無機材質研究所 研究発表会の開催

昭和53年度において、所期の目標を達成した第7研究グループ（酸化チタン）、第8研究グループ（ダイヤモンド）、第14研究グループ（酸化レニウム）の研究結果の発表会を下記により開催いたしますので、多数ご参加下さい。

日 時 昭和54年11月27日（火）

午後1時より 4時50分まで

場 所 東京都千代田区平河町2-6-3
都道府県会館 別館2階211A号室

交 通 地下鉄有楽町線 永田駅下車 2分
銀座線・丸ノ内線 赤坂見附駅下車 5分

プログラム

13:00~13:10	あいさつ	所 長	田中広吉
13:10~14:20	酸化チタンに関する研究		
	総合研究官	藤木良規	
14:20~15:30	酸化レニウムに関する研究		
	総合研究官	津田惟雄	
15:30~15:40	休 憩		
15:40~16:50	ダイヤモンドに関する研究		
	総合研究官	瀬高信雄	
16:50	閉 会		

研究発表要旨

酸化チタン (TiO_2) に関する研究

顔料製造工程及びその品質管理等で重要な問題である TiO_2 多形相（ルチル、アナターゼ、ブルーカイト、 TiO_2 -II）間の安定性を明らかにすることを目標に研究を行った。

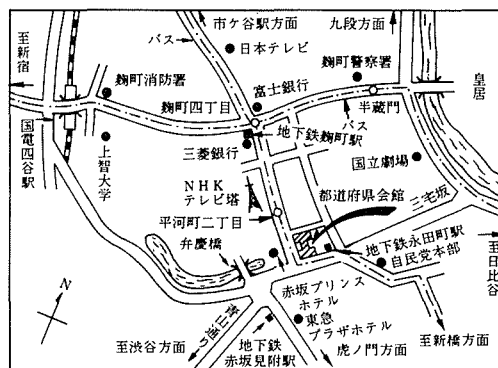
多形相の高温熱容量、溶解熱の測定に基づき熱力学的にアナターゼとブルーカイトはルチルに対して準安定相であることを確立した。水熱法により準安定相の合成を通じて安定化の機構を考察した。合成に関連して溶液中の $\text{Ti}(1\text{V})$ の溶存状態、ブルーカイトと共存するチタン酸塩の新相のキャラクタリゼーション、準安定相の転移、結晶成長等の問題も取り上げて研究を進め所望の成果を得た。また、得られたアナターゼ単結晶の光学特性も明らかにした。

応用への研究としては、アスベストの代替繊維として最も期待されているチタン酸カリウム繊維の製造法をフラックス法で確立し、企業化への道を開拓した。

酸化レニウム (ReO_3) に関する研究

ReO_3 単結晶の結合電子の運動量分布を陽電子消滅法により測定し、計算値と比較して、ほぼその状態を明らかにした。 ReO_3 は金属 Re よりも電気伝導性はよいが、明ら

案 内 図



かにイオン性を有し、また電子分布は極めて異方的である。このような詳細なデータは本方法によってのみ得られる。

Re酸化はオレフィンのメタセシスで著しい触媒作用を有するが、担体なしの単純系で触媒作用を研究し、その特性をよく説明し得る機構を見つけた。また、鉄酸化物で、550℃の低温でもよく動作する水性ガスの触媒を見つけた。炭酸ガスと水素から、一酸化炭素濃度をよくコントロールし得る。

新物質 YFe_2O_7 系を発見・合成し、磁性半導体で250Kあたりに抵抗の飛びがあり、見掛け上2次元的な磁性を示し、寄生フェリ磁性と命名すべき特異な磁性をもつことを発見した。

ダイヤモンド (C) に関する研究

静的高圧、動的高圧、あるいは減圧下でのダイヤモンド合成技術の基盤を形成することに重点を置いて研究を行い、次のような成果が得られた。

静的高圧下におけるダイヤモンド合成に関しては高压発生装置の開発と良質単結晶の育成に努め、0.2カラット程度の自形をもった透明ダイヤモンドを再現性よく育成することが可能となった。またダイヤモンドの焼結過程を検討し、新しい焼結現象を見出した。動的高圧下での合成では非晶質炭素、炭素を含む化合物からダイヤモンドの生成可能なことを見出すと共に無拡散転移が唯一の生成機構でないことを明らかにした。

減圧下の気相合成においてはそれに関連する基礎資料を得ることを目的とし、表面に吸着したガスの熱安定性、その反応性を調べると共に、析出する薄膜層を評価する方法を開拓し、気相合成を展開するための土台を形成することに努めた。

— 外 部 発 表 —

※ 投 稿

論文番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
701	The Leaching of Phase-Separated Sodium Borosilicate Glasses	牧島 亮男・ J. D. Mackenzie J. J. Hammel	J. Non-Cryst. Solid. 31 377 (1979)
702	LaB ₆ カソードを用いた小型で安定なPierce型電子銃の試作	四方 道治・山崎 泰規 志水 隆一・田中 高穂 河合 七雄	真空 22 5 7 (1979)
703	The Crystal Structure of 4Nb ₂ O ₅ ・9WO ₃ Studied by 1 MV High Resolution Electron Microscopy	堀内 繁雄・村松 国孝 松井 良夫	Acta Cryst. A 34 939 (1978)
704	アルミナを添加したAlN焼結体の強度	酒井 利和	粉体および粉末冶金 25 8 272 (1978)
705	Electrical Conduction Mechanism in Semiconducting KTaO ₃	月岡 正至・田中 順三 宮沢 靖人	J. Phys. Soc. Japan 4 46 6 1785 (1979)
706	EXAFSによる無機物質の構造解析	貫井 昭彦・千葉 利信	セラミックス 14 7 609 (1979)
707	オールカラー化を実現したアルミニウムの表面着色技術	和田 健二	化学と工業 32 6 422 (1979)
708	ダイヤモンドアンビルの原理とセラミックス科学への応用	山岡 信夫・福長 脩	セラミックス 14 7 601 (1979)
709	Intensity Variations of Angle-Resolved Photoemission Spectra of 2H-NbSe ₂	南 不二雄・関田 正實 青野 正和・津田 推雄	Solid State Commun. 30 11 731 (1979)
710	Die Kristallstruktur von Pentablei (II)-germanat-trioxid	加藤 克夫	Acta Cryst. B35 795 (1979)
711	The Composition of Mullite Like Compound Appeared in Si-Al-O-N System	猪股 吉三・小野 晃 長谷川安利・矢島 祥行	yogyo-Kyokai Shi 87 7 372 (1979)
712	Structure Image of Yb ₂ Fe ₄ O ₁₀ by a 1 MV High-Resolution Electron Microscope	松井 良夫・加藤 克夫 君塚 昇・堀内 繁雄	Acta. Cryst. B35 561 (1979)
713	Phase Relations in the Sulfur-rich Portion of the Fe-V-S System at Temperatures between 520 and 815°C	和田 弘昭	Bull. Chem. Soc. Japan. 52 7 2129 (1979)
714	Grueneisen's Constant of Low Expansion Aluminosilicate Glass Containing Copper Oxide	牧島 亮男・宇津木 剛 境野 照雄	J. Am. Ceram. Soc. 62 3 224 (1979)
715	Observations of Etch Pits on As-Grown Faces of Brushite Crystals	太田 正恒・堤 正幸 上野 精一	J. Cryst. Growth 47 135 (1979)
716	Structure of Ca _{1.09} Sc _{0.84} Ti _{0.27} Al _{1.16} Si _{0.73} O ₈ Pyroxene	大橋 晴夫・藤田 武敏 井伊 伸夫	J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol 74 7 280 (1979)
717	Growth Pressure-Temperature Region of Cubic BN in the System BN-Mg	遠藤 忠・福長 脩 岩田 稔	J. Mat. Sci. 14 1375 (1979)
718	窒化主素セラミックスの特性とその応用	三友 護	機械と工具 8 16 (1979)
719	無機材料開発の諸問題	白崎 信一・渡辺 佳弘	化学工場 23 7 17 (1979)
720	MgO透明多結体	白崎 信一・松田 伸一	化学工場 23 7 52 (1979)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 誌	発表日
Si-Al-O-N系15R型の結晶構造	井上善三郎・岡村富士夫	日本鉱物学会	5月25日
Talcの合成と生成過程	三橋 武文・鈴木 淑夫 宮野 敬	日本鉱物学会	5月25日
小型ダイヤモンドアンビルセルとそのX線及び光学実験への応用	山岡 信夫	日本鉱物学会	5月26日
ガラス再結晶化法によるPb ₂ Ge ₃ O ₁₁ およびPb ₂ Ge ₂ SiO ₁₁ 厚膜単結晶の焦電性	高橋純一郎・L. H. Hardy R. E. Newnham L. E. Cross	強誘電体応用会議	5月26日
ガラス組成と溶融条件の検討	富沢 威・牧島 亮男 下平高次郎	古文化財科学研究会	5月26日
Akermaniteの結晶構造	木股 三善・大政 正明 末野 重穂・井伊 伸夫	日本鉱物学会	5月27日
K ₂ Ti ₂ O ₇ 繊維のフラックス成長反応	藤本 良規・大田 進啓	日本鉱物学会	5月27日
BaO・GeO ₂ ・5H ₂ Oの結晶構造とその解釈について	加藤 克夫・高山 英治	日本鉱物学会	5月27日
結晶図作成プログラムについて	加藤克夫	日本鉱物学会	5月27日
Sialon "X-Phase"の結晶構造—アルミノケイ酸塩との対比において—	岡村富士夫・井上善三郎	日本鉱物学会	5月27日
リン酸カルシウムと2, 3のアミノ酸の複合結晶の育成実験	岡村富士夫・木島 剛 上野 精一	日本鉱物学会	5月27日

黄鉄鉱, FeS_2 の原子座標の圧力依存性	中沢 弘基・山岡 信夫 下村 理・福長 修	日本鉱物学会	5月27日
電子材料の焼結過程の制御	下平高次郎	窯業協会	5月28日
アルミニウム陽極酸化皮膜の多色化に及ぼす添加剤の効果	和田 健二・松井 良夫 内田 健治・下平高次郎	中部アルミ表面技術研究会	5月29日
θ xidation Behavior of Hot Pressed Si_3N_4 Provided by Different Sources with Addition of Y_2O_3 and Al_2O_3	長谷川安利・田中 英彦 猪股 吉三・鈴木 弘茂	第4回現代セラミクス技術国際会議	5月31日
Thermal Conductivity of Si_3N_4 , AlN and Si-Al-O-N Ceramics	猪股 吉三	第4回現代セラミクス技術国際会議	6月1日
アルミニウム陽極酸化皮膜の多色化と着色機構	和田 健二・松井 良夫 内田 健治・下平高次郎	金属表面技術協会	6月14日
電子セラミックスの焼結, 構造及び物性	白崎 信一	経営開発センター	6月28日
人工キャッツアイ単結晶の育成	進藤 勇	宝石学会	6月29日

★ M E M O ★

管理棟・完成

管理棟（鉄筋コンクリート2階建, 延面積約1,800 m^2 , 昭和54年8月完成）は, 所長室をはじめ管理部長室, 図書室, 200人を収容する大会議室及び管理部の総務課, 企画課, 技術課の事務室などがある。

運営会議

7月16日, 第77回運営会議が「再編成研究グループの研究課題について」の議題で開催された。

研究会

ガラス状態研究会（第22回）, 7月2日, 「非晶質物質の水熱反応焼結について」の議題で開催され討論が行われた。

電子放射研究会（第1回）, 7月5日, 「電子放射材料の合成とキャラクタリゼーション」についての議題で開催され討論が行われた。

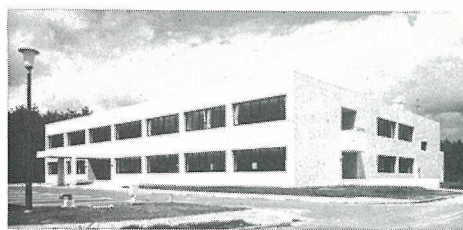
焼結研究会（第23回）, 7月10日, 「STEMによる MgO 多結晶中での Fe の偏析」「STEMによる MgO 多結晶中での金属酸化物の偏析」「MHD電極開発に参加して」「酸化亜鉛の活性化焼結」についての議題で開催され討論が行われた。

窒化けい素研究会（第10回）, 7月19日, 「 $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結及び焼結体の性質」「セラミックスの評価技術について」の議題で開催され討論が行われた。

チタン酸塩研究会（第2回）, 7月26日, 「最近のイオン電導体の研究について」の議題で開催され討論が行われた。

ガラス状態研究会（第23回）, 7月31日, 「古代文化財の材質研究—環境における変質について」の議題で開催され討論が行われた。

電子放射研究会（第2回）, 8月6, 7日, 「電子放射



管理棟外観

材料の特性と表面」「化合物半導体表面デバイスの研究の進歩」についての議題で開催され討論が行われた。

溶液内成長研究会（第7回）, 8月10日, 「コロイダルシリカを溶媒とする結晶晶出」についての議題で開催され討論が行われた。

ガラス状態研究会（第23回）, 7月31日, 「古代文化財の材質研究—環境における変質について」の議題で開催され検討が行われた。

電子放射研究会（第2回）, 8月6, 7日, 「電子放射材料の特性と表面」「化合物半導体表面デバイスの研究の進歩」についての議題で開催され討論が行われた。

溶液内成長研究会（第7回）, 8月10日, 「コロイダルシリカを溶媒とする結晶晶出」についての議題で開催され討論が行われた。

来訪

7月20日, 中国長城公司, 団長, 胡振滑教授ほか4名が来所し所内を見学した。

外国出張

第13研究グループ研究員, 板東義雄は電子顕微鏡による無機化合物の構造に関する研究のため, 昭和54年10月20日から昭和55年10月19日までアメリカ合衆国へ出張することとなった。

発行日 昭和54年10月1日 第59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 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電話 0298—51—3351