

# 無機材研ニュース

第161号

平成9年1月

## 目次

新年のご挨拶	1
n型半導体ダイヤモンドの合成と評価	2
氷のポリアモルフィズム	4
磁場印加チョクラルスキ法によるTiO <sub>2</sub> 単結晶の育成	6
—特許紹介—ブリデライト型化合物及びその合成法	8
Ag <sub>2</sub> HfS <sub>3</sub> で表される斜方晶系構造を有する化合物とその製造法	9
外部発表（投稿）	9
メ    モ	10

## 新年のご挨拶



所長 猪股 吉三

平成9年の年頭にあたり、一言ご挨拶申し上げます。  
調和のとれた、豊かな社会の実現には、知的・経済的な力を蓄える必要があります、今その基盤は、科学技術に大きく依存しています。

昨年公表された「科学技術基本計画」は、この認識を基礎に策定されたものであり、私達が、日常生活も含め、セラミックスから多大の恩恵を受けているという現実とともに、われわれセラミックス研究者を鼓舞し、同時に緊張させるものです。

無機材質研究所では、現在13の研究グループとグループの研究活動を支援する2つのステーションならびに2つのセンターが研究活動を行っており、テーマ提案制に基づくグループ運営を軸に流動性のある研究体制をとり、基礎的な研究領域で、幾つか独創的な成果を挙げて参りました。この過程で、国内外の研究者や研究機関との交流も拡大し、現在、国内の企業および大学からの研究者約40名、客員研究官約50名、海外からの研究者約40名が共に無機材質研究所内で活動するに到っております。

こうして蓄えた力を活かし、科学技術基本計画の精神

に沿いながら、外部との連携を一層強め、無機材質研究所を、産・学・官が協調してセラミックスの基礎研究分野のブレークスルーに当る大きな砦とすべく、新たなステップを刻んで行きたいと考えており、外部との共同研究を発展させるために計画致しました新しい共同研究施設も、平成9年度末には完成する運びとなっております。

平成9年度から新たに力を注ぐ分野に、材料の性質と物質内の原子配列や電子状態が示す超微細構造に関わる研究の強化があり、現在、西播磨に建設中のSpring-8からの放射光を活用し、新セラミックス創製に糸口を見いだすことを夢見ております。

春に科学技術会議から示される予定の、物質・材料系科学技術の研究開発基本計画のフォローアップの結果も踏まえ、生体や環境関連のセラミックスを始めとする新しいセラミックスの創製に向け、積極的な研究の展開を図る所存です。

本年は、当所の長期計画も見直し、内外の研究協力のさらなる拡大を図りたく存じます。

皆様のかかわらぬご支援をよろしくお願い申し上げます。

# n型半導体ダイヤモンドの合成と評価



先端機能性材料研究センター  
主任研究官 加茂 睦和

## はじめに

無機材質研究所では1974年にダイヤモンドの研究を始めて以来、1981年にダイヤモンドの気相合成に成功するなど、この分野において多くの貢献を果たしてきた。この分野は日本にオリジナルのある数少ない研究領域で、日本を追いかけるように米国やヨーロッパで研究が始められ、現在ではダイヤモンドに関する国際会議が毎年2～3回開かれるほど世界的規模でこの領域の研究は活発に行われている。

気相合成ダイヤモンドの応用としては、高硬度を利用した機械工具部品、音の高い伝播速度を利用したスピーカー用振動板、高熱伝導度を利用した集積回路用放熱基板などがあるが、ダイヤモンドを構成する炭素がシリコンと同じIV族元素であり、また同じ結晶構造を持つことから、半導体材料としても早くから期待されていた。

ダイヤモンドはシリコンと比較して、1) バンドギャップが大きい、2) 正孔の移動度が大きい、3) 比誘電率が低い、4) 熱伝導度が高いなどの特徴があり、高温半導体、耐放射線素子、マイクロ波用高出力パワートランジスタなど、シリコンが使えない領域での利用が期待されている。

半導体としてはPおよびn型が必要とされているが、ダイヤモンドについて、P型は天然にも存在し、ホウ素がアクセプターレベルを作ることが知られている。また人工的にも高温高压法や気相法でも合成可能であることが確認されている。一方n型半導体は天然には存在せず、人工的に合成することについて数多くの試みがなされてきた。しかしこれまでのところ再現性のある方法での合成の成功はなく、n型半導体ダイヤモンドの合成は不可能とさえいわれていた。

今回我々は、気相合成法の一つであるマイクロ波プラズマ法を用い、困難といわれていたリン原子をダイヤモンド中へドーピングするため、通常のダイヤモンドの合成条件より高い圧力、温度を用いることによって、n型半導体特性を示すダイヤモンドの合成に成功したものである。

気相合成法によるダイヤモンド中へリンのドーピングに関し、リンはダイヤモンド中にドーピングされることは分かっていたが、電気伝導度の測定では十分な伝導度を示さず、リンは電子のドナーになっていないと考えられていた。その原因として、リンはダイヤモンド中で炭素に置き換わって格子中に組み込まれるのではなく、格子間に侵入す

る形で存在するか、格子中に組み込まれたとしても水素と結合した形で格子中に存在するため、電子のドナーにならないのではないかと考えられていた。

今回の合成では、まずリンの添加に伴う水素不純物の添加を防ぐため、マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンド合成条件の検討を行った。

## ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドの合成にはマイクロ波プラズマ法を用いた。この方法は1982年無機材質研究所で開発された合成法で、プラズマを用いるダイヤモンド合成法としてはじめてのものである。

この装置を用いてのダイヤモンドの合成では、通常基板温度800から900°C、圧力30から50Torrの範囲で高品質のダイヤモンドが合成されている。しかしこのような条件でリンのドーピングを行った場合、リンとともに水素のダイヤモンド中への混入が観測される。そのため今回は、フォスフィンの分解を促進するため、圧力を80Torr、成長表面での水素の再結合を防ぐために950°Cと、通常より高い温度、圧力でリンのドーピングを行った。以下に合成条件を示す。

合成条件；

温度；950°C

圧力；80Torr

原料ガス；メタン (CH<sub>4</sub>) 0.15%、フォスフィン (PH<sub>3</sub>) 1.5ppm～30ppm、水素 (H<sub>2</sub>)

基板；ダイヤモンド (111) 面

合成時間；2時間

## ダイヤモンドの結晶性と不純物の評価

合成ダイヤモンド膜の表面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。図1はフォスフィン1.5ppmメタン0.15%で合成されたダイヤモンド膜の表面の観察像であるが、一部にごく小さな (100nm程度) ピットが見られるが、全体に表面は平坦であることがわかる。

成長した膜の結晶性の評価は、反射高速電子回折像 (RHEED像) (図2) とラマンスペクトルから行った。ストリーク (平行の線状回折) が見られる回折は、結晶表面がきわめて平滑であり、また双晶に起因するスポット状の回折も見られないことから完全性の高い結晶成長が起こっていると判断される。またラマンスペクトルのピーク位置や半値幅は、成長した膜の結晶性が高いことを同様に示している。

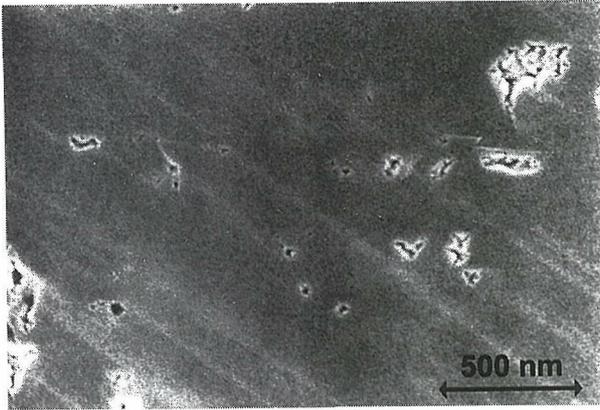


図1 リンドープダイヤモンドの表面：合成条件；フォスフィン1.5ppm、メタン0.15%、基板温度950°C、圧力80Torr

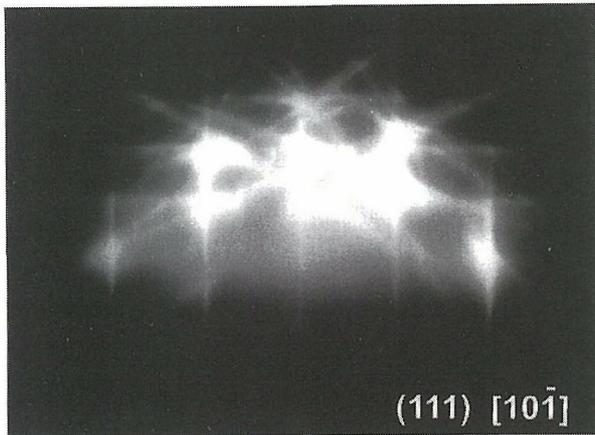


図2 図1に示すリンドープダイヤモンドのRHEED像

合成した膜中の不純物の分析には二次イオン質量分析計を用いた。図3にその結果を示す。この図からリンは、深さ方向に均一にドーピングされており、また従来リンのドーピングに伴ってダイヤモンド中に混入していた水素が、ほとんど成長層中に含まれていないことを示している。

#### 電気特性の評価

リン1.5ppmで合成した膜の電気抵抗の温度依存性を図4に示す。電気抵抗率は温度上昇に従い減少しており、この挙動はこの膜が半導体であることを示している。

半導体の挙動を示すこの膜のホール効果を測定し半導体特性について調べた。図5はホール効果の測定結果である。縦軸はホール電圧、横軸は電流を示す。ホール電圧は負の値を示しており、このリンドープダイヤモンドがn型半導体特性を示していることが確認される。n型半導体特性は、リン濃度1.5ppmから30ppmの範囲で合成されたダイヤモンドで確認された。電子移動度は400K(127°C)で約 $20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。この値は計算値と比べ非常に小さく、不純物の制御など今後さらに研究を進める必要がある。

#### まとめ

マイクロ波プラズマ法を用いて、リンドープダイヤモンドの合成を試み、基板温度950°C、圧力80Torrで、水素

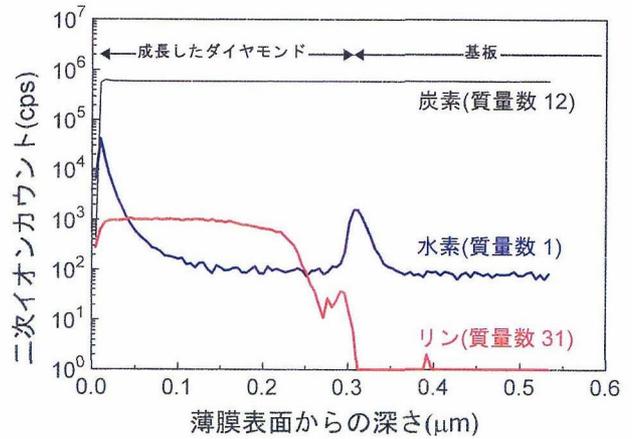


図3 リンドープダイヤモンド中の不純物の深さ方向分析（フォスフィン1.5ppm）

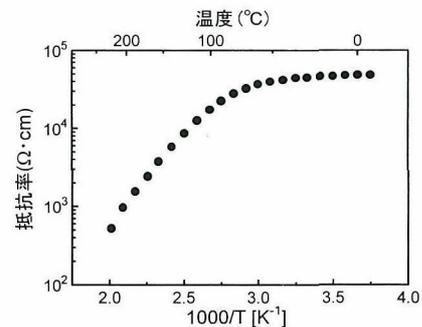


図4 フォスフィン濃度1.5ppmで合成したリンドープダイヤモンドの、電気抵抗率の温度依存性

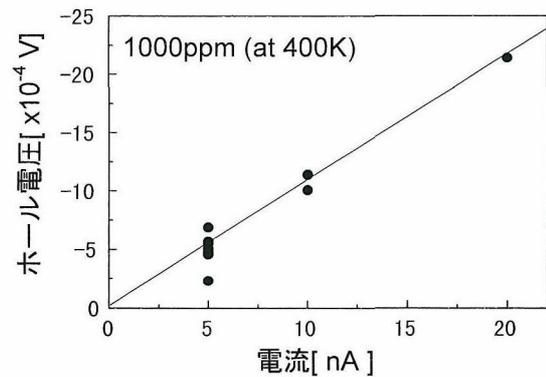


図5 フォスフィン濃度1.5ppmで合成したリンドープダイヤモンドのホール電圧—電力特性

の混入なしにリンをダイヤモンド中にドーピングすることができた。フォスフィン1.5ppmから30ppmを含むガス組成で合成した、リンドープダイヤモンド薄膜のホール効果を測定した結果、これらの薄膜はn型半導体特性を示すことが明らかとなった。この研究は青山学院大学理工学部との共同研究によって行われたものである。

# 氷のポリアモルフィズム



超高压カステーション  
主任研究官 三島 修

ガラス／アモルファス／液体の物質科学で最近の興味深い話題の一つにポリアモルフィズム<sup>1)</sup>がある。これは、結晶に種々の結晶構造があるのと同様に、アモルファス状態に多形があることを表す。

「アモルファス状態に異なる構造があるのは当然だ」と思う人がいるかも知れない。しかし、「アモルファス構造は連続的に変化し、分類できない」という見方もある。今までポリアモルフィズムを信じる人もいれば信じない人もいた。

ところで、ゲルや液晶は単なる乱れた構造を持ち、それらの間で一次の相転移を起こす。プラズマ状態でさえ一次に見える相転移（L-H遷移）が知られている。ゲルの転移は高分子と溶媒が作用する現象、液晶の転移は通常は非等方的な現象、そしてプラズマの転移は多分本質的に流れの変化を伴う。ここで議論するポリアモルフィズムは「ほぼ等方的な単純な単体のアモルファス構造に区別すべき種類がある」ことをいう。乱れた構造間の一次相転移がはっきりしている例としては、液体／気体の間の転移のみが従来知られている。

最近、低温で固体のアモルファス氷に高密度と低密度の二つの多形があり、それらの間でおそらく一次の相転移を起こすことが低温高压実験でかなりはっきりと分かってきた。これは、ガラス／アモルファスの科学を進展させる重要な事柄である。さらに、これらのアモルファス氷の温度を上げて水との関係を調べていけば、高密度水／低密度水の二つの水の存在とそれらの間の臨界点の存在が浮かんでくる。もしこのような臨界点が本当に実在すれば、あの有名な4度Cの水の密度極大など、室温付近の水の奇妙な振る舞いが解明できるかも知れないという期待が生まれている<sup>2)</sup>。さらに、このポリアモルフィズムはもっと一般的な現象と考えられ、新しい種類のガラス材料創製のための基礎となるだけでなく、広く相転移現象や液体の構造を考える上で重要な概念となる。ポリアモルフィズム現象をどう理解して良いのか、まだその物理的基礎がしっかり固まったわけではないが、ここでは氷のポリアモルフィズムのホットな話題を紹介する。

アモルファス氷の作製法はいくつか知られている。水蒸気を低温基板に積もらせる蒸着法、細かい水滴を低温基板に高速でぶつける急冷法、それに氷の結晶を低温で圧力で押しつぶす高压法などである。原子・分子が不規

則に配置したアモルファス物質では、元来多様なアモルファス構造を考えることができるが、アモルファス氷については、大別して、密度が約20%異なる低密度と高密度の2種類に分けられ、それらの間で1次と考えられる相転移をすることが約10年前より徐々にわかってきた（図1）。蒸着法と急冷法では低密度のアモルファス氷（ $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ ）ができ、高压法では高密度のアモルファス氷（1気圧で $1.17\text{g}/\text{cm}^3$ ）ができる。低密度アモルファス氷を圧縮すると高密度アモルファス氷に変化し、また高压の高密度アモルファス氷の圧力を抜くと低密度アモルファス氷に変わる。

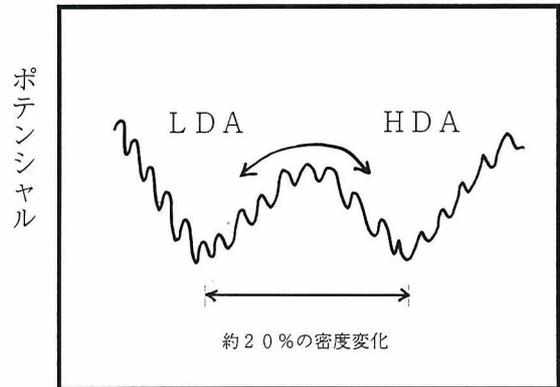


図1 低密度アモルファス構造 (LDA) と高密度アモルファス構造 (HDA) の二つのくぼみを持ったH<sub>2</sub>Oのポテンシャル面の予想図。文献5の図7を書き直したものの。

この変化は、約150K以下、約2千気圧（0.2GPa）の低温高压下で、不連続かつ可逆的に大き、このとき氷の体積は約20%変化する<sup>3)</sup>（図2）。低温になるほどこの転移は起きにくく、例えば液体窒素温度で高密度アモルファス氷を1気圧に戻しても低密度アモルファス氷に変化せず、高压容器から液体窒素の中にこの高密度の水を取り出して観察することができる。このような実験結果は、低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷の間の変化がヒステリシスを持った1次の相転移であることを示している。

一方、分子動力学法でアモルファス氷を圧縮するシミュレーション計算をしても、低密度と高密度のアモルファス氷の体積が大きく不連続に変化し、可逆的な1次の相転移現象が観測された<sup>4)</sup>。この可逆的な転移現象を捕らえた高压実験とシミュレーション計算は偶然にも3

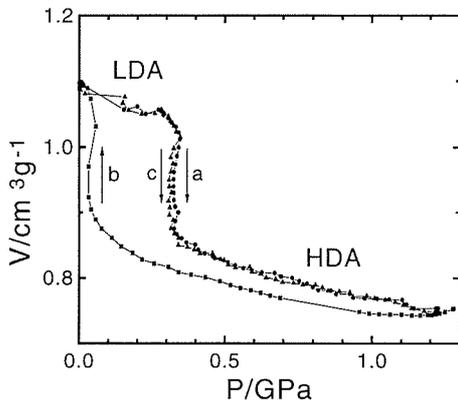


図2 約135Kにおいて、低密度アモルファス氷 (LDA) の圧縮(a)、できた高密度アモルファス氷 (HDA) の減圧(b)、戻った低密度アモルファス氷の再加圧(c)を行ったときの氷の体積。低密度と高密度のアモルファス氷間の1次の相転移を示す。(文献3)

— 4年前のほぼ同時期に無機材質研究所とボストン大学において独立に行われた。実験結果と計算結果の良い一致は、低密度と高密度の2つのアモルファス氷の間で1次の相転移が起きることを強く示し、これ以後ポリアモルフィズムは広く知られ始めている<sup>5)</sup>。

次に、低温における2つのアモルファス氷の存在とそれらの間の相転移は、比較的高温での水の状態にどう関係するのか？ 図3は水の圧力-温度-体積の関係を表す。この図の縦軸はある圧力・温度におかれた水（あるいは過冷却水、またはアモルファス氷）1グラムの体積（即ち、密度の逆数）を示したもので、上の面の色のない部分はその体積を予想して描いてある。低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷は約2千気圧 (0.2GPa) で体積が変わり、相転移を起こす。この図では、高温でこの相転移が臨界点を持つように描かれている。つまり、ちょうど液体-気体の臨界点（第一臨界点）の場合と同じように、転移は低密度アモルファス氷（低密度水）/高密度アモルファス氷（高密度水）の臨界点で消滅している。水におけるこのような第二臨界点が起こり得ることは理論的にも示されている<sup>6)</sup>。

この図3で、水、低密度アモルファス氷、高密度アモルファス氷の3つの濃く塗られた領域が実際に実験が行われたところで、従来の実験による水の体積と、我々の求めた低密度と高密度のアモルファス氷の体積である。残念ながら、低温のアモルファス氷と高温の水の中間の温度領域では、氷の結晶相が出現し易いため、水やアモルファス状態に関する実験がほとんど行われていない。低密度アモルファス氷と水、また、高密度アモルファス氷と水の間を実験的に明らかにすることが現在の課題になっている。

低圧で低密度アモルファス氷の温度を上げるとガラス転移温度以上で低密度で高粘性の過冷却水になると考え

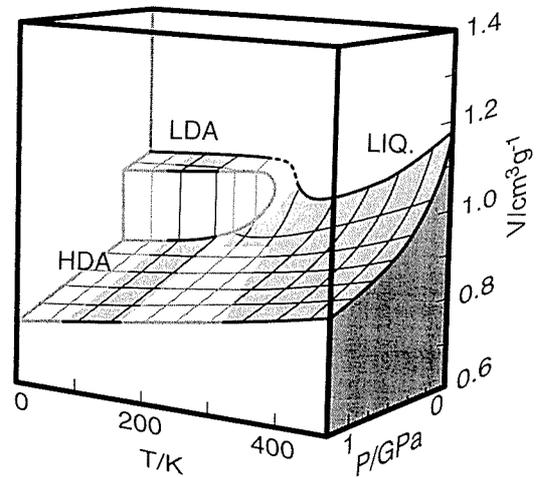


図3 ある圧力と温度における水、低密度アモルファス氷 (LDA)、高密度アモルファス氷 (HDA) の体積。色の濃い部分は実験の行われた領域。色のない部分は推測される体積。(文献2)

られており、この低密度の水と室温付近の高密度の水の関係が現在議論されている。図3でみると、1気圧4°C（～0 GPa、277K）における水の密度極大（体積の極小）は、高温の高密度の水から低温の低密度の水への変化が原因であると考えられる。

一方、高圧下での高密度アモルファス氷と水との関係は、この図に示されているように、水の体積から高密度アモルファス氷の体積にスムーズにつながり、この2つの状態が同じものであることを暗示している。実際、高圧の水の構造と高密度アモルファス氷の構造がほとんど同じであることがX線と中性子線の回折実験で示された<sup>7)</sup>。しかし、水と高密度アモルファス氷を直接結びつける実験は高圧結晶氷の出現にじゃまされて今までになかった。筆者は高密度アモルファス氷と高密度の水との間の橋渡しとなる現象を最近見つけた。これは氷の圧力融解（結晶と液体のギブスのエネルギーが等しい条件で起きる熱力学的な融解）と圧力アモルファス化（原子・分子レベルでの結晶の崩壊で、結晶が力学的に不安定になって起きる液相の関与しない融解：ボロンの融解として知られている）に関係する。

氷の結晶に圧力をかけると、良く知られているように、氷は圧力融解する。一方、液体窒素温度の77Kで氷の結晶を圧力で押しつぶすと高密度のアモルファス氷になる（アモルファス化）。この融解とアモルファス化の関係を調べるために、高温の圧力融解から低温の圧力アモルファス化に至るまで、いろいろな温度で氷の結晶を圧縮した。このとき、氷が圧力で融ける前に他の高圧氷の結晶にならないように、他の高圧氷の結晶の核発生を抑えるために氷の微結晶（約5 μm）を圧縮した。

結果として、150—160K付近で、高温の圧力融解から低温の圧力アモルファス化へとスムーズに現象が移り変わることがわかった<sup>8)</sup>。このことは、氷が融けた後の高圧の

水の状態とアモルファス化した後の高密度アモルファス氷の状態に何らかの関連性・連続性のあることを示していると考えられる。

このように、低密度アモルファス氷—低密度水—通常の水、そして、高密度アモルファス氷—高密度水—通常の水という関係が少しずつ実験で明らかになり、図3に予想した第二臨界点の存在が徐々に浮かび上がってきている。低温高圧下で低密度水と高密度水の異なる液体が本当にあるのか、また第二臨界点が本当にあるのか、そして、そのことが水の奇妙な性質を解明するのか。今後の研究が期待される。また、SiO<sub>2</sub>やGeO<sub>2</sub>などの融液/ガラスの状態では、水/アモルファス氷と類似の現象が起きている可能性があり、ポリアモルフィズムとその液晶に関する研究に広がりが出てきている<sup>5)</sup>。

#### 参考文献

1) Polyamorphism. G.H. Wolfらによる造語。[High-Pressure Resurch: Application to Earth and Planetary Sciences, eds Y. Shono and M.H. Mang-

hnani. (Terra Science, Tokyo/Am, Geophys, Union, Washington, D.C.) pp. 503-517 (1992)].

- 2) 化学、vol. 51、11月号(1996)に笹井、三島、田中によるそれぞれの解説がある。
- 3) O. Mishima, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910 (1994)., O, Mishima et al., *Science*, **254** 406 (1991).
- 4) P.H. Poole et al., *Phys. Rev. E*, **48**, 4605 (1993).
- 5) C.A. Angell, *Science*, **267**, 1924 (1995).
- 6) P.H. Poole et al., *Nature*, **360**, 324 (1992). P.H. Poole et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1632 (1994).
- 7) 例えば、M.-C. Bellissent-Funel and L. Bosio, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3727 (1995).
- 8) O. Mishima, *Nature*, **384**, 546 (1996).

## 磁場印加チョクラルスキ法によるTiO<sub>2</sub>単結晶の育成

### 第6研究グループ

主任研究官 宮沢 靖人



### 1. はじめに

SiやGaAsのような半導体単結晶のチョクラルスキ法による育成に際して融液に磁場を印加しながら引き上げる方法がよく用いられている。これは金属や、半導体のような導電性のよい融液に磁場を印加すると、実効的な粘性が増加して融液中の対流が抑制されるというよく知られた現象を利用したものである。対流が抑制された結果、融液中の温度変動が抑えられて良質の結晶が得られるのである。この方法を通常MCZ法 (Magnetic field applied Czochralski method) (Siの場合)、MLEC法 (Magnetic field applied liquid encapsulated Czochralski method) (化合物半導体の場合) と呼ぶ。一方酸化物の場合には今までこのような磁場印加による結晶育成が試みられたことはなかった。これは酸化物融液の電気伝導度が半導体のそれに比べて数桁劣るため、対流の抑制効果が顕著ではないと考えたためであろう。私達は、長年チョクラルスキ (CZ) 法を用いた酸化物単結晶の育成研究に従事してきたが、この融液中の磁場印加効果に興味を抱いた。果たして酸化物融液で本当に磁場印加効果がないのか、あるいは、高磁場を印加すると半導体のように流れが抑制されるのか、又は全然別の効果が現れるのかを確かめるために、実際に酸化物用磁場引

き上げ装置を試作して調べることにした。

### 2. 流れの観測実験

試作した装置は磁場切替型の超伝導磁石を用いた磁場印加型酸化物単結晶引き上げ機で図1のような構造になっている。磁場は垂直磁場、水平磁場、カスプ磁場をフィールドコイルの接続を切り替えることにより実現している。また磁場印加方向を切り替えることもできる。最大磁場強度は垂直20,000Oe.、水平8,000Oe.、カスプ1,600Oe.である。磁石以外は通常の高周波加熱による引き上げ装置とほぼ同様である。但し用いられた材料はすべて非磁性体である。ステンレススチールとアルミニウムを多用した。

最初にこの装置を用いてニオブ酸リチウムとルチル (TiO<sub>2</sub>) の融液中の流れを調べる実験を行った。融液の上方よりCCDカメラで表面の流れのパターンをとらえVTRに録画した。結果は予想したのとはまったく異なり磁場強度をあげていくと、垂直磁場の場合にはるつぼ中心を中心とする比較的中心対称性のよい渦巻状の流れのパターンが観測された。この回転が始まる臨界磁場はニオブ酸リチウムで8,000Oe.、TiO<sub>2</sub>で200Oe.程度であった。また回転速度はTiO<sub>2</sub>が数倍早かった。磁場強度が増大すると回転速度も上昇した。図2にTiO<sub>2</sub>融液に

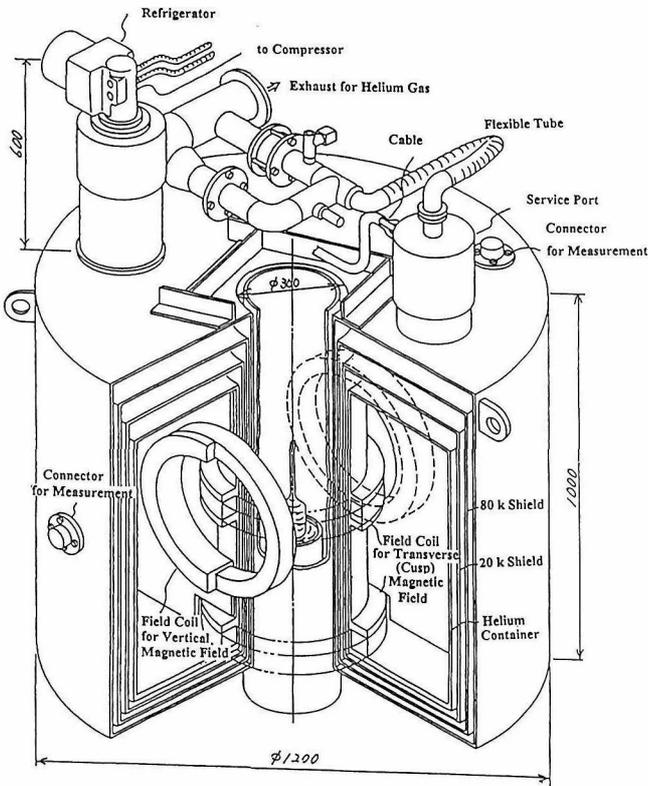


図1 装置の概略図

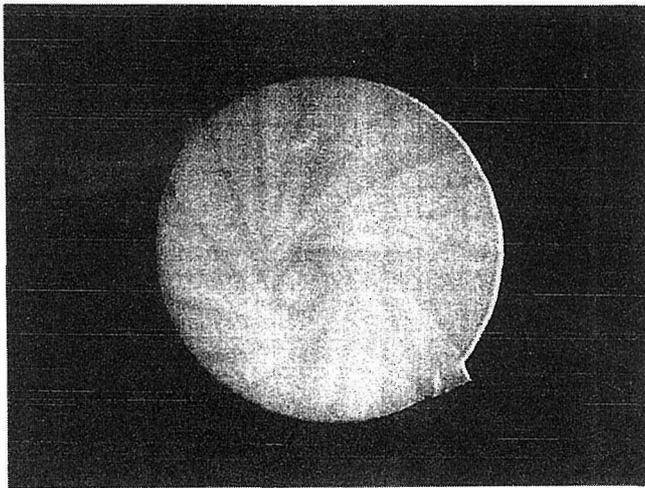


図2 渦巻き状の流れ (1,000Oe.)

1,000Oe.の磁場を印加した場合の流れのパターンを示す。当初予想もしなかった結果が得られたので、この現象を結晶育成に利用できないかと考えた。

### 3. 結晶育成実験

TiO<sub>2</sub>はCZ法での単結晶育成は困難とされている。これは結晶が横へ広がりやすく固液界面形状が凹状になってしまい結晶径の制御ができなくなってしまうためである。このようなものでも垂直磁場を印加すれば、るつぼ中心を中心とする渦巻状の対流が発生するので、種結晶の回転をこの渦巻の回転と逆方向に回転させることにより固液界面形状を凸状にすることができる可能性がある。固液界面形状を凸状にできれば、結晶径の制御がしやす

くなり、長尺結晶の育成可能性が生ずる。都合のよいことに磁場を印加した場合の渦巻き状の流れは、るつぼ中心部が流れが速く周辺部が遅い流れとなっていて、るつぼを回転したときに生ずる流れとは異なっている。るつぼを回転しても酸化物の場合には粘性が大きいため流れは中心部に届かないのであまり効果がないとされていた。磁場印加した場合には中心部が激しい流れなので、うまくいかどうか実験してみる価値があると思い早速TiO<sub>2</sub>の育成実験に取りかかった。育成条件は以下のようである。

- 結晶引き上げ速度 2～4 mm/h
- 結晶回転速度 10～20rpm
- 印加磁場強度 200～400 Gauss
- るつぼ イリジウム製  
(50mmφ×50mmh×1.5mmt)
- 雰囲気 窒素100% (2 liter/min.)

TiO<sub>2</sub>は融点が約1,850°Cとかなり高く熔融すると激しい網目状の対流パターンが観測される。この激しい対流が結晶の直径制御を困難にしている理由の一つと推察される。ここに磁場を印加すると渦巻き状の流れに変化するが、かなり安定した流れとなる。実際に種結晶を用いて結晶育成を試みたが結晶をのぞき込む窓がほとんど垂直に近い位置にあるので結晶が太っているのかやせているのかほとんどわからない状況になってしまう。そこでロードセルで結晶重量をモニターしながら育成を試みたがロードセルの感度が低いこととロードセルの温度係数が大きすぎることでほとんど役に立たなかった。結局この状態で育成を行って約2 cm程度の長さの結晶を育成することができた。磁場を印加しない場合にはほとんど育成できなかったわけであるから効果のあることは十分確かめられた。図3に育成した結晶の外観写真の例を示す。もしロードセルの感度をもっと高く、ロードセルを恒温槽に入れることができ、ADC (直径自動制御) 法が併用できればもっと長い結晶を育成できる可能性は十分

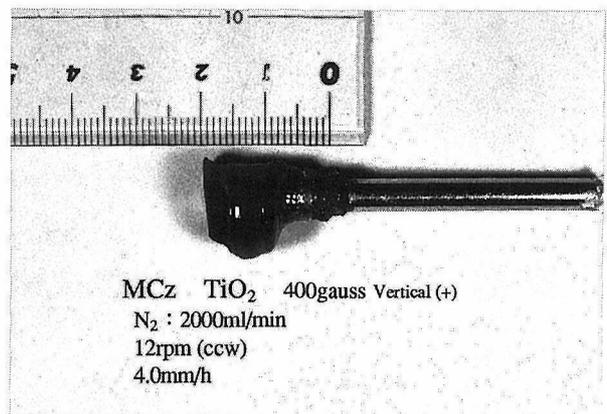


図3 得られた結晶の一例

あると考えられる。

#### 4. おわりに

酸化物融液に磁場を印加するという一見無意味な行為を試みたところ意外に面白い現象に遭遇した。この現象は酸化物融液（ガラスを含めて）の攪拌に広く活用でき

### 一特許紹介一

## プリデライト型化合物及びその合成法

発明者

菅家 康 (第11研究グループ主任研究官)

室町 英治 (第11研究グループ主任研究官)

加藤 克夫 (第11研究グループ総合研究官)

小須田幸助 (研究支援室X線回折技術係長)

出願番号 特願平6-93055号

出願日 平成6年4月5日

公開番号 特開平8-34615号

公開日 平成8年2月6日

プリデライト型化合物は、 $A_xM_8O_{16}$  (A:主にアルカリ金属及びアルカリ土類金属、M:遷移金属)の組成を持つ。MとOとが配位八面体を成し、その八面体を構成要素とするトンネル骨格構造を持つ(図1)。Aイオンはそのトンネル内に配置される。A=アルカリ金属、M=Tiの組み合わせの場合、Aイオンがトンネル内を動きやすいこと、Aイオンが動いてもTi-O骨格構造がこわれにくいことから、陽イオン伝導体としての応用がさかんに研究されてきている。一方、Mは+3~+4混合原子価をとり、その平均酸化数はAの酸化数とx値に依存して変化する。+3~+4混合原子価領域のバナジウム酸化物は、マグネリ相( $V_nO_{2n-1}$ )のように温度による金属絶縁体転移を示すもの、低温で金属電導性と強磁性とが両立するもの( $NaV_6O_{11}$ )等、興味深い電氣的磁氣的性質を示すことが多い。

M=Vの場合、既知のプリデライト関連相には、常圧合成による $Ba_xV_8O_{16}$  ( $1.20 \leq x \leq 1.36$ )<sup>1)</sup>、 $Bi_{1.7}V_8O_{16}$ <sup>2)</sup>、高压合成による $K_2V_8O_{16}$ <sup>3)</sup>、 $A_{2-x}V_8O_{16}$  (A=K, Tl)<sup>4)</sup>、 $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$  (A=K, Rb)<sup>5)</sup>、 $K_{3.46}V_{40.6}O_{68.3}$ <sup>6)</sup>がある。このうち $Ba_xV_8O_{16}$ は構造解析は成されていない。

本発明は、組成式 $Ba_xV_8O_{16}$  ( $x=1.09 \pm 0.01$ )で表わされるプリデライト型化合物(図1)を合成し、その製法を提供する<sup>7)</sup>。既知の $Ba_xV_8O_{16}$  ( $1.20 \leq x \leq 1.36$ )<sup>1)</sup>に対応すると思われるが、固溶範囲を持たず、Ba/V比が小さい点で異なる。Boulouxら<sup>1)</sup>は、目的組成混合物を直接 vycor ガラス管に真空封入し、1173Kで加熱して $Ba_xV_8O_{16}$ を得た。我々は、その混合物をまず白金カプセルに入れた後に石英ガラス管に真空封入し、1173Kで加熱して $Ba_xV_8O_{16}$ を得た<sup>7)</sup>。Boulouxら<sup>1)</sup>の実験では、過剰のBaは vycor ガラスと反応したものと思われる。白金カプセル

る可能性があり、うまく結晶成長に応用できれば新しい展開も期待できる。

#### 参考文献

- 1) Yasuto Miyazawa et. al., Journal of Crystal Growth 166 (1996) 286

を用いればその反応を防げる。事実、出発組成 $x=1.10$ と、単相生成物の $x=1.09 \pm 0.01$  ( $LaVO_4$ 、 $BaAl_2O_4$ を標準物質とするEPMAによる)は誤差範囲内で一致した<sup>7)</sup>。

トンネル内にBaばかりでなく $VO_6$ 配位八面体も入った $BaV_{10-x}O_{17}$  ( $0.10 \leq x \leq 0.65$ )も見い出された(図2)<sup>8)</sup>。BaとOとが(101)面に平行にchhchh...の最密充填構造をなす。トンネル内Vの占有率によって組成が変化する。最密充填の観点から見れば、トンネル内VはVO骨格の一部である。骨格をなすVの欠陥に起因するバナジウム酸化物固溶体は稀である。

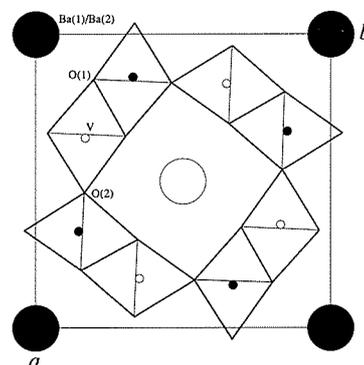


図1  $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ の結晶構造。tetragonal、 $I4/m$ 、 $a=9.9805(2)\text{\AA}$ 、 $c=2.8755(1)\text{\AA}$ 、 $Z=1$ 。

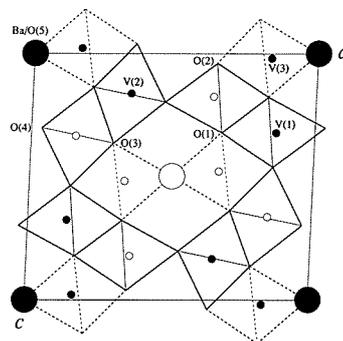


図2  $BaV_{9.89}O_{17}$ の結晶構造。monoclinic、 $I2/m$ 、 $a=10.8130(12)\text{\AA}$ 、 $b=2.9034(1)\text{\AA}$ 、 $c=9.4640(9)\text{\AA}$ 、 $\beta=92.417(5)^\circ$ 、 $Z=1$ 。

#### 参考文献

- 1) J.C. Bouloux, J. Galy and P. Hagenmuller, Rev. Chim. Miner. 11, 48 (1974).
- 2) F. Abraham and O. Mentre, J. Solid State

Chem. **109**, 127 (1994).  
 3) H. Okada, N. Kinomura, S. Kume and M. Koizumi, Mater. Res. Bull. **13**, 1047 (1978).  
 4) W. Abriel, F. Rau and K.-J. Range, Mater. Res. Bull. **14**, 1463 (1979).  
 5) W. Abriel, C. Garbe, F. Rau and K.-J. Range, Z. Kristallogr. **176**, 113 (1986).  
 6) W. Abriel and K.-J. Range, Z. Kristallogr.

**178**, 225 (1987).  
 7) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and K. Kosuda, J. Solid State Chem. **115**, 88 (1995).  
 8) BaV<sub>10-x</sub>O<sub>17</sub> (0 < x < 0.7) の組成を持つ化合物およびその合成法 (特許)。Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and K. Kosuda, J. Solid State Chem. **113**, 125 (1994).

## Ag<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub>で表される斜方晶系構造を有する化合物とその製造法

発明者

和田 弘昭 (第2研究グループ主任研究官)

オリヴィエ・アミエル (元STAフェロー)

出願番号 特願平6-173191号

出願日 平成6年6月30日

公開番号 特開平8-12331号

公開日 平成8年1月16日

高いイオン伝導性を示す固体電解質は電池やセンサーなどの固体アイオニクス材料として注目されている。Ag<sup>+</sup>イオン伝導体である銀系カルコゲナイドは二次電池正極材料、イオンセンサー、電気二重層キャパシター、電位記憶素子など電気化学デバイスへの応用が期待されており、多くの材質の開発がこれまでに試みられてきた。当所でも遷移金属を含む複合銀硫化物イオン伝導体の探索的研究の結果、第IV a 族Hf系について新相の発見に至った。従来、Ag-Hf-S系では、三元系化合物の相関係については、殆ど報告がなく、斜方晶系のAg<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub>の存在については全く知られていなかった。

本発明は、石英封管法によりAg-Hf-S三元系において得られる新規なイオン伝導体化合物並びにその製造法を提供するものである。

原料として高純度の金属銀とハフニウム、硫化銀と二硫化ハフニウムあるいは硫黄を用い、AgとHfとSの割合が原子比で2対1対3に調整、不活性気体雰囲気中で十分に混合、数ton/cm<sup>2</sup>の静水圧で加圧成形し圧粉体とする。これを真空引きした石英封管中で650~700°Cで3~4日加熱後水中に急冷する。得られた焼結体は暗い赤褐色を呈し、格子定数、a = 11.458 ± 0.002 (Å) b = 6.628 ± 0.001 (Å) c = 12.774 ± 0.002 (Å) V = 970.0 ± 0.2 (Å<sup>3</sup>) と、空間群Cmca (No64) を示す。当該試料はc軸方向に-Hf-S-Ag-S-Hf-S-の順序に積層した層状構造を持ち、導電率が室温でlogσ<sub>Ag+</sub> = ~-3の輸率が1の銀イオン伝導体である。

本製造法により、化学式Ag<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub>で示される斜方晶系の構造を有する新規なAg-Hf-S系の銀イオン伝導体化合物を得ることができる。

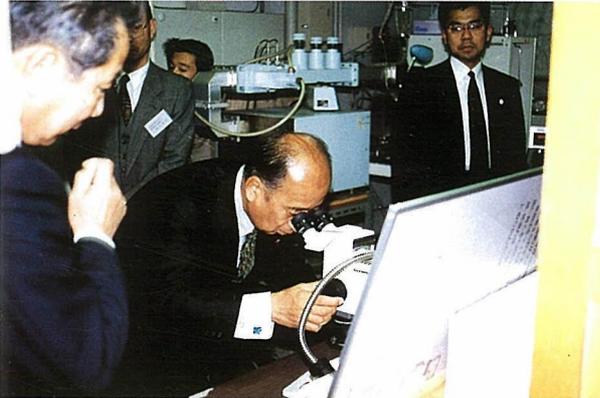
### 外部発表

投稿 (登録番号4311~4339は無機材質研究所平成8年度年報に掲載)

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4340	Electrical properties of a schottky barrier formed on a homoepitaxially grown diamond (001) film	清田 英夫 太串 英世 安藤 寿浩 加茂 睦和 佐藤洋一郎	Diamond and Related Materials 5, 718-722, 1996
4341	Electrical properties of schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond (001) film	清田 英夫 松島 英一 佐藤 啓介 大串 英世 安藤 寿浩 加茂 睦和 佐藤洋一郎 飯田 晶盛	Applied Physics Letter 67, 3596-3598, 1995
4342	Thermal analysis of float-zone traveling solvent crystal growth of LaB <sub>6</sub>	Oleg A. Louchev 大谷 茂樹 石澤 芳夫	Journal of Applied Physics 80, 518-528, 1996
4343	Preparation of a new triclinic phase based on a pseudo-fcc subcell in the systems Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ln=Dy, Ho, Er, and Y)	渡辺 昭輝	Journal of Solid State Chemistry 124, 287-291, 1996
4344	Preparation and characterization of ultra-fine diamond powder obtained by nsiny a d.c. arc plasmajet.	守吉 佑介 仁木 昌次 小松正二郎 岡田 勝行 石垣 隆正 浴永 直孝	Journal Materials Science 31, 3579-3582, 1996
4345	Fabrication of silicon carbide anoceramics	三友 護 Y.W. Kim 広津留秀樹	Journal of Materials Research 11, 1601-1604, 1996
4346	Grain growth behavior of fine-grained silicon nitride ceramics	広津留秀樹 三友 護 西村 聡之	Materials Science Forum 204-206, 515-520, 1996

視察

11月22日(金)に岡 政務次官が当研究所を視察された。



創立30周年記念講演会及び研究発表会

無機材質研究所創立30周年記念講演会(写真上)が11月27日、第24回無機材質研究所研究発表会(写真下)が、11月28日つくば市研究交流センターで開催され、外部研究機関、大学及び民間企業等から多数の参加者を得て開催された。



お知らせ ISAM'97. 第4回先端材料国際シンポジウムを平成9年3月3日(月)～7日(金)つくば交流センターにて開催いたします。(問合せ先: ICS企画03-3272-7981)

運営会議

10月28日第132回運営会議が

- 1) 平成9年度概算要求について
- 2) 平成9年度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。

最近の刊行物

- 無機材質研究所年報(平成7年度)
- 無機材質研究所研究報告書
  - 第89号 炭窒化ホウ素に関する研究
  - 第90号 アパタイト系化合物に関する研究
  - 第91号 酸化コバルトに関する研究
  - 第92号 未知物質の探索に関する研究
  - 第93号 放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究
  - 第94号 インテリジェント構造材料に関する研究

研究会

年月日	研究会名	題 目
8. 8. 14	第3回先端材料研究会	ダイヤモンド繊維の合成と応用
8. 8. 23	第4回先端材料研究会	ダイヤモンド合成における気相反応の質量分析法による研究
8. 9. 13	第3回超微細構造解析研究会	分子軌道計算を用いた表面電子状態及び衝突過程の研究の現状について
8. 10. 11	第11回微細構造研究会	強誘電体及び薄膜の表面構造
8. 10. 14	第10回希土類多ホウ化物研究会	第12回ホウ素、ホウ化物に関する国際シンポジウム報告
8. 10. 16	第5回先端材料研究会	誘導プラズマによるダイヤモンド膜作成について
8. 10. 23	第6回先端材料研究会	ペンシルバニア州立大学に於ける材料研究の最近の話題
8. 10. 28 8. 10. 29	第16回無機・有機複合体研究会	アロフェン及び関連物質の合成と生成機構 アロフェン及び関連物質の吸着現象
8. 11. 12	第7回先端材料研究会	アモルファスSi:C:H薄膜の原子状水素を用いたCVDについて
8. 11. 14	第4回チタノルテニウム酸塩研究会	分離化学シンポジウム
8. 11. 18	第4回生体活性材料研究会	生体セラミックスの加工と強度
8. 11. 29	第12回超微細構造研究会	金属微粒子の電子顕微鏡解析

発行日 平成9年1月1日 第161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