

無機材研ニュース

第115号

平成元年4月

平成元年度研究題目

当研究所では耐熱材料、電子材料、超硬材料等の極めて優れた特性を有する新材料として期待されるセラミックスなど非金属無機材質についての研究を推進している。すなわち、耐熱性、耐食性、高硬度性、電磁気特性(半導性、誘電性等)、光学特性、触媒能等において優れた特性を持った種々の非金属無機材質を創製するための研究を行っている。

平成元年度においては、新たに4研究グループの

再編成を行い、これを含め15研究グループと2つのステーションによりこれらの研究を効率的、組織的に遂行する。

更にこれまでに得られた成果の応用化を促進するため、前年度に引き続き3テーマの特別研究を行っていく。

内は、再編成研究グループ

グループ研究(経常研究)

第1研究グループ (複合ジルコニウム酸化物: ZrO_2-MO_x)

- (1) 粉末合成に関する研究
- (2) 焼結と拡散に関する研究
- (3) 高次構造制御と物性に関する研究

第2研究グループ (複合タンタル硫化物:M-Ta-S)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 構造に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第3研究グループ (シリコン基非酸化物:Si-C-N)

- (1) 合成、焼結に関する研究
- (2) 微構造のキャラクタリゼーションに関する研究
- (3) 破壊に関する研究

第4研究グループ (ビスマス基オキシ弗化物: $Bi-M-O-F$)

- (1) 合成に関する研究
- (2) キャラクタリゼーションに関する研究
- (3) 物性に関する研究

第5研究グループ (銅ペロプスカイト:M-Cu-O)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 評価と物性に関する研究
- (3) 関連化合物に関する研究

第6研究グループ (金属典型元素カルコゲナイド: $M \cdot S, Se, Te$)

- (1) II A-VIB化合物の光物性と光材料化に関する研究
- (2) 励起緩和機構に関する研究
- (3) BNの光物性
- (4) 新規光関連材質の探索に関する研究

第7研究グループ (チタノガリウム酸塩: $A_x(Ti, Ga)_yO_z$)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 評価と物性に関する研究
- (3) 化学性に関する研究

第8研究グループ (ダイヤモンド:C)

- (1) 気相合成に関する研究
- (2) 静的圧合成に関する研究
- (3) 動的圧合成に関する研究
- (4) 諸性質に関する研究

第9研究グループ (希土類アルミノけい酸塩ガラス: $Ln_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ Glass)

- (1) ガラスの合成に関する研究
- (2) ガラスの状態及び物性に関する研究
- (3) ガラス構造に関する研究

第10研究グループ (ニオブ酸バリウム・ナトリウム：
Ba₂NaNb₅O₁₅)

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 単結晶育成に関する研究
- (3) 結晶・薄膜の品質評価に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第11研究グループ (バナジウムブロンズ：
M_xV_{6n}O_{15n-m})

- (1) 相平衡及び合成に関する研究
- (2) 物性に関する研究
- (3) 構造解析に関する研究

第12研究グループ (炭化タングステン：WC)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 電子構造とバルク物性に関する研究
- (3) 表面物性に関する研究

第13研究グループ (希土類ガーネット：
R₃M₂X₃O₁₂)

- (1) 結晶界面と結晶化学に関する研究
- (2) 結晶成長に関する研究
- (3) 結晶評価に関する研究

第14研究グループ (イットリウム鉄複合酸化物：
YFe₂O₄)

- (1) 相平衡・合成及び結晶化学に関する研究
- (2) 化学結合に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第15研究グループ (モンモリロナイト：
Al₂Si₄O₁₀(OH)₂・nH₂O)

- (1) 高純度合成及び単結晶化に関する研究
- (2) 粘土／有機・無機複合体の合成及び諸性質に関する研究
- (3) 構造、物性に関する研究
- (4) 関連化合物に関する研究

超高压カステーション

- (1) 大容量超高压発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高压発生及びその場観察技術の開発に関する研究

超高温ステーション

- (1) 超高温発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高温の計測・制御技術に関する研究
- (3) 超高温の利用技術に関する研究

新超電導材料の研究開発 (超電導マルチコアプロジェクト)

1. 新物質探索コア

- (1) 固相合成に関する研究

2. 単結晶コア

- (1) 塊状単結晶の育成

- (2) 薄膜状単結晶の育成

- (3) 結晶キャラクタリゼーション

3. 結晶構造解析コア

- (1) 局部構造に関する研究
- (2) 平均構造に関する研究
- (3) エネルギー解析に関する研究

無機材質特別研究

1. 生体機能性セラミックスに関する研究

- (1) 緻密体、複合体に関する研究
- (2) 評価に関する研究

2. ダイヤモンドの半導体化に関する研究

- (1) 多結晶膜半導体の合成に関する研究

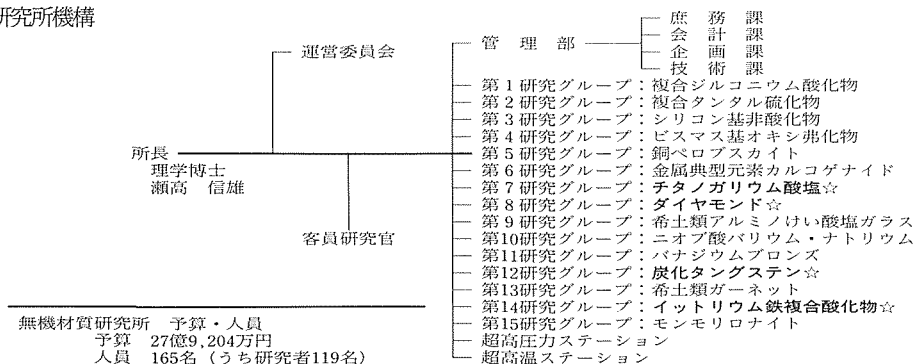
- (2) 単結晶膜半導体の合成に関する研究

- (3) 基本特性評価に関する研究

3. 超耐摩耗性材料の開発研究

- (1) 超耐摩耗性材料の試作に関する研究
- (2) 試作材料の解析に関する研究
- (3) 特性評価に関する研究

無機材質研究所機構



チタノガリウム酸塩($A_x(Ti, Ga)_yO_z$)に関する研究

第7研究グループ 総合研究官 藤木 良規

チタノガリウム酸塩とは $A_2O-TiO_2-Ga_2O_3$ (A =アルカリ金属)系の中でガロチタノガリウム酸塩 $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ を一方の端成分とし、他方の端成分をガレイト $A_2O \cdot nGa_2O_3$ 、としてこの組成領域間に存在する各種のトンネル構造、層状構造を示す幾つかの化合物を総称して呼んでいる。組成は一般式 $A_x(Ti, Ga)_yO_z$ で表示し、 A は主にアルカリ金属であるが、研究の進展によってはアルカリ土類金属も含める。

代表的な材料としては $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ (8員環)、 $A_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$ (8員環)、 $A_{1-x}Ti_xGa_{5-x}O_8$ (6員環)のトンネル構造材料、 $A_2O-\beta-nGa_2O_3$ と $A_2O-\beta''-nGa_2O_3$ の層状構造材料が存在し、研究対象である。これらの材料は超イオン導電性、耐熱・断熱性、触媒性、イオン交換性などに優れた機能性が期待される。従って、研究の主な目標は材料合成とその機能性を研究し、諸機能の発現機構及び機能性の改善に関する研究を行うと共に構造制御の体系化を計り新物質探索への応用も試みる。

研究の第1の興味は「超イオン導電性」にある。上述したトンネル構造材料はそれぞれ特徴のある一次元トンネル構造を有し、トンネル内に配位する A イオンが伝導性に優れた特性を示す。その一つ、ガロチタノガリウム酸カリウムは前グループ研究で創製した新物質であるが、その単結晶の ac イオン伝導度は、室温、32.5GHz下で $6.0S \cdot cm^{-1}$ を示し、世界最大値であることが明らかになっている。そこで、さらに伝導度の向上を追求すると共に固体電解質への応用も検討したい。 ac イオン伝導度の解析から伝導機構の解明にせまると共に dc 伝導度に関する研究が重要となる。そのためには固体電極材料の探索と dc 伝導の直接測定を検討する。トンネルの枠組の組成及び構造の異なる数種の材料のイオン導電性の研究はNMR研究の格好の対象となる。特に枠組中の ^{71}Ga 、 ^{69}Ga 、 ^{27}Al をプローブにしたスピン-格子緩和時間 $T1$ の温度依存性によるトンネル中の導電イオンの間接的解析による活性化エネルギーと導電イオンである ^{71}Rb 、 ^{133}Cs の直接測定からの解析による活性化エネルギーの比較検討ができる。単結晶試料では ^{27}Al 、 ^{71}Ga の四重極相互作用による随伴線を観測し解析することで導電イオンのコンフィグレーションを検討し、精密結晶構造解析から得られた結果との関連において導電機構の解明に寄与することができる。なお、結晶構造解析ではトンネル中の問題だけでなく、トンネル相互間を含む三次元的な構造解析による導電イオンの動的状態を明らかにする必要がある。

第2の興味は「低熱伝導性」にある。一次元トンネル構造材料は熱伝導率が極めて低い特徴がある。 $A_x(Ti, Ga)_yO_z$ 系の材料の中でトンネルの形態によっては室温でも低い値を示し、温度依存性の小さい材料が存在し、注目されているが、熱伝導機構の詳細は解明されていない。単結晶による熱伝導度の構造依存性、組成依存性、イオン伝導依存性などとの関係を明らかにする必要がある。高性能断熱材料の開発へ寄与することも可能である。

第3の興味は「触媒・担体性」である。 $A_x(Ti, Ga)_yO_z$ 系の一次元トンネル構造材料はゼオライト類似の空間構造を有すること、高耐熱性であることから高温反応触媒及び担体としての機能性が期待される。トンネル枠組の Ga は Al と置換するので組成的にもゼオライトに類似する。この分野の材料としては未知の領域である。メタンの接触燃焼及び酸化カップリング反応などに対する試行から突破口を開きたい。材料の特異な構造と組成に対する触媒性、担体性の関係を明らかにする。なお、次に述べる層状構造 β -及び β'' -ガレイト($A_2O \cdot nGa_2O_3$)も β -アルミナで知られるような触媒性が期待されるので、トンネル構造材料と比較しながら研究対象として検討して行く。

第4の興味は「イオン交換性」である。端成分材料である β -及び β'' -ガレイトは β -及び β'' -アルミナとそれぞれ等構造であるが、材料としての未知領域が多い。その一つはイオン交換性である。層間の Na^+ は他の陽イオンと交換する。水溶液反応は難しいが、溶融塩、水熱反応、気相反応などでイオン交換性を検討する。各種金属イオンに対する交換容量、選択性、反応機構などを明らかにする。 Ga と Al の組成の相違による化学性の相違を検討する。なお、トンネル構造材料もゼオライト類似性からイオン交換性が期待されるので、交換反応の技術的問題も踏えて検討する。また、この種の層状ガレイトは Na^+ の二次元パス機構によるイオン導電体でもある。単結晶にイオン交換技術を活用し、導電イオンの各種置換体を作成し、イオン導電性の研究にも寄与する。

その他にできれば是非とも挑戦してみたいことの一つに新物質創製の夢がある。上述したトンネル構造及び層状構造を制御している因子を明らかにし、その規制性を体系化して新しいトンネル構造や層状構造物質の創製の可能性を調べる。

以上のような新課題に対する研究計画に基づいて微力ながらグループの総力を結集し、新たな領域の材料研究に取り組んで行く考えである。

ダイヤモンド（C）に関する研究

第8研究グループ 総合研究官 佐藤洋一郎

ダイヤモンドは材料として広い分野で利用される可能性をもった物質である。高い硬度あるいは弾性率、熱伝導率、電気的絶縁性、紫外から赤外（赤外域の一部を除き）の広い波長領域における透明性、化学的安定性などの物質本来の性質に加え、不純物あるいは欠陥の導入によって、広い波長域での光吸収あるいは発光を示すこと、また半導体としての性質を示すことなどの特徴をもっている。これらの性質を組み合わせることで利用することにより、他の物質では得られない優れた機能を有する材料として種々の分野における応用が期待される。このように多くの可能性をもちながら、現状ではその用途が限られているのは、それぞれの用途に必要な形態（単結晶、多結晶、粉末、超微粒子など）、（バルク、薄膜、繊維または3、2、1次元材料など）、形状、大きさ、欠陥・不純物制御などに充分対応できるだけの合成法が確立されていないことが大きな原因となっている。

このような観点から見ると、静的な高圧法は、バルクとしての単結晶と多結晶、粉末の合成に向けられており、結晶性は最も良いが、大きさ、不純物制御には制約がある。動的な高圧法は、ほぼ微粉末の合成に限られており、欠陥の極めて多いダイヤモンドしか得られていない。気相法は、現状ではまだ実用化に至っていないが、粉末、薄膜の合成に適しており、また不純物制御には最適と考えられる。大きさについては原理的に制約がないが、現在得られている試料からみると、構造欠陥の制御は大きな課題である。

以上はダイヤモンドを材料として利用する立場から見たものであるが、一方では結晶成長としても大変興味ある対象であり、この観点からも研究を進める。

以下、各分野の背景、現状での課題についてふれながら、今期の研究の方向を簡単に紹介したい。

気相合成法 気相法の歴史はまだ浅く、基礎的にはa)反応機構を実証的に明らかにすること、b)合成条件に対して生成物の構造とその性質がどのように依存するかを明らかにすること、が最も大きな課題である。また、基礎、応用両面についての当面の課題として、ア)反応速度の高速化、イ)核発生密度のより自由な制御、ウ)基板材料との付着強度の向上、エ)良質の結晶育成（欠陥の制御）、オ)より広範な不純物制御、カ)反応の低温化、キ)単結晶膜の合成（ヘテロエピタキシー）、ク)新しい原料ガ

スの開拓、ケ)反応面積の拡大及び均質化、コ)粉末の合成、などがある。

このように重要な課題が多く残されているが、特に反応機構、欠陥・不純物制御、低温合成を中心課題とする。反応機構については、ダイヤモンドの表面反応と吸着構造、気相成分の研究を行ない、その全体像に対する理解を深める。気相法には特有の欠陥がみられ、これらを出来るだけ少なくするための合成条件を明らかにする。

高圧合成法 一方、静的な高圧を利用した技術にも研究すべきことが多く残されている。へき解のない強靱な超硬質材料として高い利用価値を有する多結晶（焼結体）の合成は、この分野での最も重要な課題である。触媒金属をいかに少なくし、かつ結晶子の結合が良好で緻密な多結晶を得るかがポイントである。これまでの研究において焼結機構の理解、高性能化について大きな進展があったが、なお改良の余地があるものと考えられる。

また、単結晶合成に関しては、これまでの研究によって欠陥の少ない良質の結晶が合成できる技術レベルに達している。今後は不純物の制御を中心とした研究を行なう。この方向での研究は、電子材料などをはじめとする機能性材料としてのダイヤモンドの可能性を判断するための最も基礎的なデータを得るためには欠かせないものである。

炭素から成る結晶には黒鉛、ダイヤモンドに代表される異なった結晶構造をもつもの4種がよく知られている。さらにカルビンなどの異なった構造をもつ相についての報告もあり、動的な高圧法はこれら新しい結晶構造をもった炭素の研究に有効と考えられる。出発原料、合成条件を広い範囲で変化させ、既知の高圧相の生成と共に未知相の研究を行なう。

以上のように、合成法に応じた研究が必要とされるが、気相法、静的な高圧法の共通の課題は不純物及び欠陥の研究である。不純物、欠陥の制御を行なうためにはこれらを検出するための手段を確立することが不可欠である。微量不純物の検出に関しては、2次元イオン質量分析法を利用する。不純物・欠陥に関しては、電子顕微鏡、エッチング、発光及び吸収スペクトルなどの手段を中心に検出法を確立する。特に、光スペクトルを利用した研究は、英国（キングスカレッジ、ロンドン）との共同研究をさらに進める予定である。

炭化タングステン (WC) に関する研究

第12研究グループ 総合研究官 石沢 芳夫

遷移金属炭化物の一般的性質として、高融点、高硬度、耐イオン衝撃性、耐食性、高電気伝導・熱伝導性等があげられる。本研究グループは、炭化タングステン及び関連炭化物に着目して、単結晶育成、電子構造、バルク物性、表面物性、単原子層制御物質（表面層物質）の創製等について研究を進める予定である。これらの研究成果から得られる基礎的知見に基づき炭化タングステンを典型物質とする関連高融点炭化物の物質理解を深化させるとともに、近年ますます社会的要請の強まっている高融点化合物の新たな用途展開をはかりたいと考えている。

W-C系には、WC(WC_{1-x})、W₂C、W₃C、W₆Cの各相の存在が報告されている。本研究グループでの研究対象である炭化タングステンWCは2755°C以下で単純六方格子(WC型構造、 $a = 2.906 \text{ \AA}$ 、 $c = 2.837 \text{ \AA}$)が安定である。高温側にはNaCl型構造のWC_{1-x}が存在する。WC型構造をもつ物質として、MoC、RuC、OsC、NbN、Ta₂N、MoN、WN等があるが、WCが最も安定な化合物であり、典型物質といえる。WCは共有結合、イオン結合、金属結合のまじりあった複雑な結合状態にあると考えられるが、最近、M.L. Cohen (1988) はW5dとC2pの間の強い共有結合が高強度の発現に重要な役割をはたしているという計算結果を発表しており、この分野の基礎研究の活発化を示唆している。

WCの基礎研究の推進には、大型で良質の単結晶を用いるのが極めて有効である。融点の高い化合物の大型単結晶を育成するには、高周波加熱による浮遊帯域法(FZ法)が優れていることは、TiC、TaC等のNaCl型構造炭化物の単結晶育成で実証してきた。しかし、WCは固相分解化合物であるため、従来技術のFZ法の適用は不可能であった。本研究グループは、融帯組成にホウ素(B)を添加することによりWCを溶融相と共存可能とし、したがって、FZ法を適用できるという新育成技術を開発している(T. Tanaka, 1988)。WCの本格的な物質研究への道が開かれたわけである。

研究の全体計画は大きく3つに分かれる。第一は、単結晶育成に関する研究である。単結晶の大型・良質化研究は、バルク物性および表面物性を研究したりあるいは新しい応用を考えていく場合の第一ステップであり極めて重要である。融帯に第三元素を添加してFZ法の適用を可能にした新しい育成技術の研究は、これを一層進展させることになる。添加元素としては、Bの他にSiも検討する価値がある。

大型化、高純度化、良質化と育成条件の検討、さらには、第三元素の添加量効果等、研究すべき課題は多々ある。また、NaCl型構造をもつWC_{1-x}の単結晶育成にも、IV_a・V_a族炭化物との比較において興味もたれる。

第二は、育成結晶についての電子構造、バルク物性、表面物性に関する研究である。電子構造に関する実験データは、ドハース・ファンアルフェン効果(Y. Ishizawa, 1984)と光電子分光(P.M. Stefan, 1984)の実験結果が主なものである。しかし、この二つの実験は相容れない結論をだしており、今後の詳細な実験の蓄積が必要となっている。バンド計算もLAPW法(L.F. Mattheiss, 1984)とNSC EMTO法(F. Herman, 1984)によりなされているが、両者の一致はよくない。これまでに殆ど研究されていないバルク物性、表面物性の研究は、基礎分野を着実に推進していくことになろう。例えば、WC(0001)面の研究である。この面は極性面であり、表面最外層がW原子かC原子かで表面の物理・化学的性質が大きく異なることが予想されている。

第三は、表面制御の基礎と新機能探索に関する研究である。これまで殆ど研究されていなかった、エネルギー領域が1~100eVの超低速イオンと表面原子との相互作用の研究は、表面物理の基本的な問題として重要であるばかりでなく、例えば、イオンビームによる薄膜形成の基本過程の研究にも波及する応用上の重要性も包含している。したがって、新たな研究分野に進展する可能性も期待できる。もう一つは、炭化物の機能性を生かした電子放射材料の研究である。TiC<110>、NbC<110>フィールドエミッターの表面処理効果(放射電流の安定化)がWCではどうなるかを調べて、NaCl型炭化物エミッターにはない優れた特性をひきだそうというものである。表面処理炭化物フィールドエミッターの高安定性は、表面層物質の形成にかかわっていることが明確になってきた。したがって、表面層物質の組成・構造を明らかにして、最終的には、これまでに蓄積してきた表面制御技術、表面評価手法を駆使して、炭化物表面に表面層物質(単原子層制御物質)の創製を行うことにより電子放射特性の一層の高機能化をはかりたい。この単原子層制御技術(創製と評価)は、新機能材料の設計にもつながる波及効果の大きい技術課題であるので大いに推進したいと考えている。

イットリウム・鉄複合酸化物(YFe_2O_4)に関する研究

第14研究グループ 総合研究官 君塚 昇

鉄属遷移金属酸化物は、興味ある電氣的磁氣的及び化学的性質を示す。我々は、これらの酸化物の化学結合電子状態の解明をめざして、主として酸化ニッケル(NiO)をりあげ、研究を進めてきた。今回は、 YFe_2O_4 型構造に属する複合酸化物を通して、鉄属遷移金属元素がもつ多様なd-電子状態の一端を明らかにしたいと考えている。

1970年代に新しく合成された、イットリウム・鉄複合酸化物(YFe_2O_4)は、二次元的な結晶構造をとり、ユニークな磁氣的性質を示すことがあきらかにされつつある。本研究グループでは、 YFe_2O_4 を中心として、 R_2O_3 (希土類元素酸化物)– M_2O_3 – $\text{M}'\text{O}$ 系に出現する YFe_2O_4 型構造をとる化合物を主たる研究対象とする。 YFe_2O_4 型結晶構造の主な特徴は、三つあると考えられる。化合物を構成する陰陽両イオンが三角格子上に存在し、それらの三角格子が二次元的に層状に積み重なり、鉄イオン(結晶学的なサイトは一種類のみ存在する。)は五ヶの酸素イオンによって囲まれていることである。 Y^{3+} イオンが占めるサイトには、 $\text{R}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ 及び Ho 、 Fe^{3+} イオンのサイトには、 $\text{M}=\text{Ga}$ 及び Al が、 Fe^{2+} イオンのサイトには、 $\text{M}'=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ 及び Cd が存在することが出来ると報告されている。なお YFe_2O_4 の格子定数は、 $a=3.516(1)$ (Å)及び $c=24.79(2)$ (Å)であり、空間群は、 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ である。又一方 YFe_2O_4 型構造は、 $(\text{RMO}_3)_n(\text{M}'\text{O})_m$ 及び $\text{RMO}_3(\text{M}'\text{O})_m$ (n 及び m は、正の整数)と表わすことが出来る一群のホモログス相の一員であると考えられることも出来、これらのホモログス相の構造も含めると、多くの化合物がこの型の構造に属するとみなすことが出来る。我々は、これらの化合物を内に含む多元系の相平衡状態図を古典的急冷法を中心とした方法により、実験的に決定することを研究目標のひとつとする。これにより、 YFe_2O_4 型構造をとる化合物の安定存在域をもとめることが出来るからである。(YFe₂O₄は、低酸素分圧のもとで安定に存在し、例えば、1200°Cでは、 $-\log \text{Po}_2(\text{atm})=11.94\sim 10.13$ であると報告されている。)一方、ペロブスカイト、ガーネット、 CaFe_2O_4 型、 K_2NiF_4 型及びスピネル型などの構造をとる化合物が YFe_2O_4 型構造をとる化合物の周辺に存在することは既に知られているので、これらの複合酸化物相と YFe_2O_4 型化合物相との間の熱化学的安定性の比較を行なうことも重要な研究目標のひとつである。この研究の過程から、一群の複合酸化物の構造的、熱化学的な立

場からの体系化が可能となると考えている。また得られた化合物の結晶構造を決定し、原子座標を測定し、原子間距離と構成陽イオンとの間の相関性を明らかにし、化学結合状態解明の一助としたいと考えている。構造決定に必要な試料(単結晶あるいは粉末)は、FZ法あるいは、固相反応法により得られる試料を用いる予定である。物性に関する研究は、これまで主として磁性学の立場からなされつつある。又興味ある伝導現象のひとつとして、定比組成の YFe_2O_4 は、200K近傍で、結晶学的相転移に伴ない、 10^5 (オーム・cm)程度の、電気抵抗率のギャップを示すことも報告されている。我々のグループでは、主として光物性研究の立場から蛍光体への応用を期待しつつこの化合物群の研究を試みる計画である。化学結合電子状態の解明のための一手法に、陽電子消滅法がある。市販の装置を購入し、陽電子線を物質にあてればデータが得られるという研究段階ではなく、我々自身で装置系を設計、組み立て、データを取り解析手法を開発しなければならない段階である。これまでに得られた研究結果の集積を土台にして、当グループでは、陽電子線の単色化、高輝度化をめざしつつ、他方より複雑な結晶構造をもつ化合物への適用を可能にする計算手法を創造すべく試み、無機固体化合物全体の電子状態及び欠陥構造の解析への応用を可能にするように計画している。

スピネル、 K_2NiF_4 、 CaFe_2O_4 、ペロブスカイト及びガーネット等の複合酸化物は、これまでに種々の立場から研究が進められており、実用上にも重要な物質とみなされているものもある。 YFe_2O_4 型構造に属する化合物に関する研究は、これらに比較するとほとんど緒についたばかりであると言える。未知の領域が広大である。電子材料等として何らかの有役な性質がみいだされることを期待しつつ、基礎的データを集積し、化学結合解明のために努力したいと考えている。なお、この化合物系に関心をもつ人は、現在非常に限られており、一人でも多くの方々がこの系に興味をもって下さることを筆者は大いに期待しております。どんなことでも結構です。コメント、ご質問などありましたら筆者に直接ご連絡下されば幸いです。

FZ用高周波発振機出力安定化装置の開発

第12研究グループ 主任研究官 大谷 茂樹

高周波誘導加熱によるフローティングゾーン法（以下、FZ法と略記）は、ルツボを使用せず試料自身が発熱体となるため、金属的な電気伝導を示す高融点物質の単結晶育成に最適である。現在、我々の研究グループでは、2千数百度以上の融点をもつ遷移金属炭化物やホウ化物の単結晶を育成しており、物質中最高の融点をもつTaC（3983℃）¹⁾やHfC（3928℃）²⁾の単結晶育成も可能となっている。また、電界放射陰極材として注目されているTiC単結晶（融点3067℃）や、熱電子陰極材として実用化されているLaB₆単結晶（融点2715℃）もこの方法により育成されている。

FZ法による単結晶育成では、高周波発振機を手動の状態で使用してきた。手動状態では、育成中の融帯形状変化による加熱電力の変化を小さくする作用があるからである。たとえば、融帯が細くなった場合、融帯とワークコイル間のインピーダンスが小さくなり高周波電流が増加する。この増加することで、悪くなった加熱効率を補償するように働くからである。しかしながら、手動状態では発振機の出力安定性が悪く、かといって、高周波電流を制御する方式の今までの出力安定化装置は、融帯の形状変化のため、使用できなかった。そのため、育成中融帯が不安定になり、加熱電力を調節せざるを得ないことが生じた。時には、融帯が突然固化したり落下する事態となり単結晶育成が不可能になることもあった。このような融帯が不安定になった部分からサブグレイが発生するなど結晶性の低下を招くことが多く、これが育成される結晶の品質にバラツキを生んでいた。われわれは、ここ数年、育成条件の結晶性への影響を調べてきたが^{3)~6)}、このバラツキが各育成パラメーターの影響をわからなくし、結晶の品質を上げる障害となっていた。この障害を除くため、FZ用の出力安定化装置を考案した。

一装置一

本装置は陽極電圧を設定値に保つ方式の出力安定化装置である。既存の高周波発振機（最大出力40kW、200kHz）に設置した時の概略を図1に示す。陽極電圧を安定化するために、陽極電圧をデジタルボルトメーターにより測定し、その測定結果をコンピューターが判断し高周波発振機の電力制御部へフィード

バックさせている。又、発振機自体の出力安定性を高めるため、発振管のフィラメント電圧（8V）を、交流定電圧電源（容量2kVA）を用い、0.1%以下の変動に抑えた。

一実験一

高周波発振機の出力安定性は、Mo棒を融点以下（約2300℃）で加熱し、電源電圧の変動に対する高周波電流の安定性を調べた。高圧型単結晶育成炉（FZ炉）にMo棒（10φ、200mm）をセットし、6気圧のHe雰囲気中、内径16mm、3巻2段のワーク・コイルを用いて加熱した。加熱条件は、陽極電圧5kV、高周波電流180Aであった。この加熱条件は炭化物の中では最も融点の低いVC単結晶（2648℃）の育成条件に近いものである。

一結果一

図2に、本装置を設置する前の、高周波発振機の安定性を示している。電源電圧の変動8V（4%）に対して、高周波電流が0.5A変動した。安定性は、0.3%（=0.5A/180A）である。このような数Vの電源電圧の変動は、無機材研において昼間数回以上不定期に入っている。この高周波電流の変動を起こす

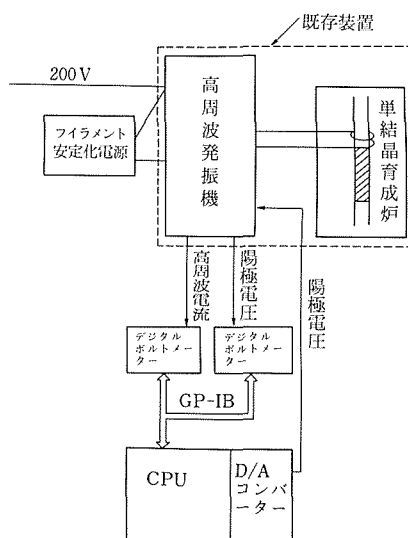


図1 出力安定化装置の概略図

原因と考えられる陽極電圧と発振管のフィラメント電圧を調べると、両者とも電源電圧の変動に対応して変化していた。電源電圧8Vの変動では、陽極電圧は5V (0.1%)、フィラメント電圧は0.32V (4%) 変化した。

そのため、これら両者の電圧を安定させ、高周波電流を安定化する装置として本装置を考案した。陽極電圧には、電源ラインや近くの装置からのノイズが入ってくる問題があった。それらについては、アースを工夫するなり、その都度対処した結果、現在完全ではないにしても、プログラムで支障なく処理できる程度まで低減できた。その結果、陽極電圧の変動は、設定電圧より時間と共にづれてくるドリフト(数V)、電源電圧の変動による変動(数V)、それに、十数秒周期の小さな変動(1—2V)よりなっていた。前者2つの変動はノイズと区別が容易なため問題ないが、3番目の電圧変動が問題であった。この変動は、高周波電流の変動と必ずしも一致しないため、プログラムの中で不感域をもうけ、その値以上変動したとき設定値にもどすようにした。このとき、発振機自体にも感度は悪いが陽極電圧を設定値に戻す作用をもっているため、不感域よりある幅を

もつ領域において、ゆるやかに戻すようにした。その結果、高周波電流の変動は、図3に示すように、±0.05A以下に抑えることができた。もとの発振機の状態(図2)に比べ、安定性を一桁高くすることができた。図3に示す高周波電流の変動を見ると、ゆっくりした電源電圧の変動には十分に対処できているが、送電側が行う急激な2V単位の電圧調整には対処が不十分で、これが本装置の安定性をきめている。しかしながら、この0.05A程度の高周波電流の変動は、実際の単結晶育成時の変動に比べ、1/3程度で全く問題とならないレベルである。又、この安定性は、高周波電流そのものを制御する従来の安定化装置の安定性(0.1%)と比較しても、損色のないものである。

—おわりに—

本装置を設置することにより、高周波発振機の出力安定性を一桁高くすることができた。すでに本装置を用いて、VC、TiC単結晶を育成してきたが、電源電圧の変動による加熱電力調整の必要が全くなかった。又、育成された単結晶の品質も良く、当初の目的は達成された。現在、発振機の出力が安定し、

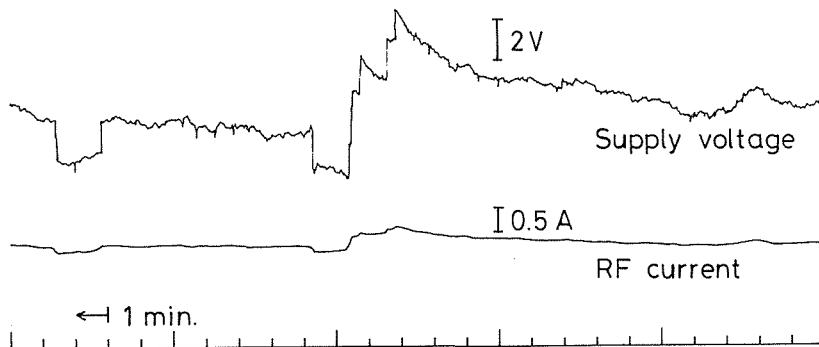


図2 電源電圧の変動と出力安定性(設置前)

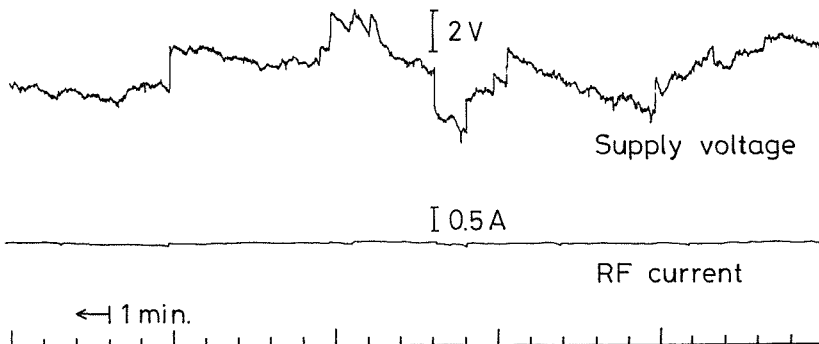


図3 電源電圧の変動と出力安定性(設置後)

細かい加熱電力調整が可能となったことから、本装置を利用して、品質にバラツキのない良質TiC単結晶の育成を行っている。

〈文献〉

- 1) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 55(1981) 431
- 2) S. Otani and T. Tanaka, J. Crystal Growth 51(1981) 381

- 3) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 80(1987) 241
- 4) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 83(1987) 481
- 5) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 92(1988) 8
- 6) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 92(1988) 356

外 部 発 表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2099	エレクトロオプティクス材料における高純度化と新機能創製	牧島 亮男	未踏科学技術 216、32、1988.
2100	Si(111)7×7 and Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al surface-structure analysis by ion-induced Auger-electron spectroscopy	相沢 俊・築野 孝 大門 寛・井野 正三	Physical Review B 36, 17, 9107, 1987.
2101	イオン励起オージェ電子分光法による表面構造の解析	築野 孝・大門 寛 井野 正三・相沢 俊	応用物理 57, 2, 253, 1988.
2102	炭化チタンフィールドエミッター	石沢 芳夫・大谷 茂樹	セラミックス 23, 3, 223, 1988.
2103	Effect of Oxygen Deficiency on Tc of Oxide Superconductor $\text{La}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	室町 英治・内田 吉茂 藤森 淳・加藤 克夫	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2, L223, 1988.
2104	バイオセラミックス	牧島 亮男・原 龍雄	新素材レビュー'87 (CMC) 88頁
2105	軟X線領域における磁性体の円二色性	藤森 淳	円偏光放射光の利用 KEK Report 87-30 (高工研)
2106	光電子分光による酸化物高温超伝導体の電子構造	藤森 淳	表面科学 9, 2, 19, 1988.
2107	Preparation of Ca-Si-Al-O-N oxynitride glass powders	三友 護・B. Laubach	J. Mat. Sci. Lett. 6, 1434, 1987
2108	Preparation of hydroxyapatite by the hydrolysis of brushite	門間 英毅・神谷 貴志	J. Mat. Sci. 22, 12, 4247, 1987
2109	Atomically Sharp Crack in 15R-Sialon	田中 英彦・板東 義雄 猪股 吉三・三友 護	J. Am. Ceram. Soc. 71, 1, C-32, 1988
2110	凝固と機能性ガラス	牧島 亮男	金属 3月号 1988.
2111	高温超伝導酸化物の面欠陥と転位の高分解能電子顕微鏡観察	松井 良夫	セラミックス 23, 3, 226, 1988
2112	Electrical property and defect structure of lanthanum-doped polycrystalline barium titanate	白峯 信一・羽田 肇 荒井 克彦・藤本 正之	J. Mat. Sci. 22, 12, 4439, 1987
2113	The sinterability of ultrafine Si_3N_4	二木 昌次・Y. しみず K. しらいし・守吉 佑介 佐藤 忠夫・酒井 利和	J. Mat. Sci. 22, 12, 4331, 1987
2114	ファインセラミックスの焼結	守吉 佑介	工業材料 35, 16, 30, 1987
2115	基礎の焼結	伊熊 泰郎・守吉 佑介	工業材料 35, 16, 24, 1987
2116	Phase Transformation and Thermal Conductivity of Hot-Pressed Silicon Carbide Containing Alumina and Carbon	酒井 利和・相川 俊彦	J. Amer. Ceram. Soc. 71, 1, c-7, 1988
2117	高Tc超伝導体と関連化合物の結晶構造	泉 富士夫・中井 泉	日本結晶学会誌 29, 6, 365, 1987

運営会議

2月27日、第112回運営会議が1)平成元年度予算について、2)平成元年度業務計画について、3)その他の議題で開催された。

研究会

1月9日、第1回単結晶化研究会が「高Tc超電導体単結晶の合成と性質」の議題で開催された。

1月27日、第17回高融点化合物研究会が「低エネルギーイオン散乱による表面解析」の議題で開催された。

2月13日、第6回無機／有機複合体研究会が「モンモリロナイトの膨潤について—その機構と構造—」の議題で開催された。

海外出張

第1研究グループ主任研究官松田伸一は、日本・アセアン科学技術協力に関し、「マレーシアファインセラミックス（特性解析）研究にかかる調査団員として調査」のため、平成元年1月16日から平成元年1月22日まで、マレーシア国へ出張した。

第9研究グループ主任研究官貫井昭彦は、日本・アセアン科学技術協力に関し、「マレーシアファインセラミックス（特性解析）研究にかかる調査団員として調査」のため、平成元年1月16日から平成元年1月22日まで、マレーシア国へ出張した。

管理部企画課業務係長宮田仁は、日本・アセアン科学技術協力に関し、「マレーシアファインセラミックス（特性解析）研究にかかる調査団員として調査」のため、平成元年1月16日から平成元年1月22日まで、マレーシア国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「ダイヤモンドの光学的性質に関する研究」のため、平成元年2月6日から平成元年4月4日まで、イギリス国へ出張した。

外国人の来所

2月15日 Mr. Salah El. Din Mohamed Ahmed
(エジプト) 他7名JICA研修員

ファインセラミックスフェア'89

ファインセラミックスフェア'89は平成元年3月2日から3月7日まで6日間、名古屋の吹上ホールで行われ、当研究所でも基礎研究のコーナーに展示しました。



一般公開のお知らせ

本年の科学技術週間は、「科学と歩もう、未来の世界へ」というテーマで4月17日(月)～4月23日(日)まで実施されます。

当研究所では、下記のとおり一般公開を行います。

記

公開日時 平成元年4月20日(木)10:00～16:00

公開場所 無機材質研究所

実施行事 一般公開（主要設備、ビデオの映写）

なお、当日は、他の科学技術庁関係機関も一般公開を行います。それに伴い巡回バス（無料）が運行されますのでご利用下さい。

発行日 平成元年4月1日第115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