

# 無機材研ニュース

第61号

昭和55年2月

## 焦電材料を用いた赤外線検出素子

—— ガラス再結晶化法によるPGSO厚膜単結晶 ——

低エネルギーの輻射線である赤外線は、我々の日常生活に不可欠のものである。これを検出する代表的な素子は、InSb, Siなどの半導体でできており、応答感度は、極めて高い。しかし、熱雑音に弱く、液体窒素以下の温度に冷却する必要があるため、携帯に不向きである。それに対して、焦電型検出素子の方は、感度は幾分劣るが、波長による感度差がない、検出可能波長領域が広い、常温で動作するので、冷却する必要はなく、軽便である、また堅牢性良く、寿命が長いことなどの利点をもつことから、研究開発が進められてきている。用途としては、防犯器、ドア開閉センサー、非接触温度計、車両、航空機の追突防止器、またパイロビジコンとして、人体表面の温度分布測定、公害源監視装置など、きわめて広い分野に渡っている。

焦電材料の一例として、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (PGOと略) および  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{11}$  結晶 (PGSOと略) を紹介しよう。

PGO結晶は、常温で強誘電体であり空間群  $P_3(C'_3)$  に属し、斜方晶系であるが、177℃以上では、 $P_6(C'_3n)$  の六方晶系に転移し、常誘電体となる。PGOの融点は、738℃と、低く、化学的に安定であり焦電係数も大きく、誘電率は低いので、焦電材料として期待がもてる。

表1に、市販の焦電材料の性能比較を示した。ここでTGSはTriglicine sulfateの略、 $p$ は焦電係数(Coulomb/cm<sup>2</sup>K、自発分極  $P_s$  の温度係数  $p = \Delta P_s / \Delta T$ )、 $p/c_p$  は低周波性能指数 ( $c_p$ : 体積比熱) また  $p/\epsilon c_p$  は速応性能指数である。赤外線のチョッピング周波数 ( $f$ ) が低いところで使用する場合は、 $p/c_p$  が大きいほど性能が優れ、 $f$  が高い領域で使う場合、 $p/\epsilon c_p$  が高いほど良い。PGOおよびPGSOは、これらの指数が、市販の材料に十分匹敵するか、指数によっては優れている。

表1 典型的な焦電型赤外線検出素子の性能比較

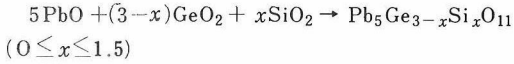
| 焦電材料                                    | $p$<br>[C/cm <sup>2</sup> K]<br>$\times 10^{-8}$ | $p/c_p$<br>[A·cm/W]<br>$\times 10^{-8}$ | $p/\epsilon c_p$<br>[A·cm/W]<br>$\times 10^{-10}$ | $R_V^*$<br>[V/W] |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|
| $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$   | 2.0                                              | 0.98                                    | 2.2                                               | 2.0              |
| $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$ | 6.5                                              | 3.2                                     | 0.94                                              | 3.4              |
| TGS                                     | 4                                                | 1.6                                     | 4.6                                               | 3.2              |
| $\text{LiTaO}_3$                        | 2.3                                              | 0.73                                    | 1.3                                               | 1.5              |

\*  $R_V$  が  $d = 0.2\text{mm}$ ,  $A = 3.14\text{mm}^2$ ,  $R = 10\text{M}\Omega$ ,  $\eta = 0.4$ ,  
 $f = 14\text{Hz}$  の場合

焦電検出素子を作る場合、熱の出入を良くするために、材料を薄くする必要がある。(30μm程度) 普通のやり方では、大きな単結晶又は数mmの厚さの焼結体を、切断し、研磨して厚膜化する。しかし一般にセラミックスはもろいので、この加工過程で、ひびが入ったり、割れたりするケースが多い。この技術は、細心の注意が必要なので、多くの人手を要する。この煩わしさを避けるのは、“As-grown 又は As-prepared の思想” が役に立つ。これは、結晶を作る場合、特定の用途まで考えに入れて、所望の形状、大きさ、また希望する性能のものをいきなり作ってしまうという考え方である。そうすれば、結晶作製後、加工する必要はなく、省人化となる。

我々の新しいアイディアに基づく、PGOとPGSOの簡単な製法である“ガラス再結晶化法”を紹介しよう。

まず高純度原料を用いて次の固相反応 (550℃～600℃, 10～120hr) によって、PGSOの多結晶粉末を作製する。



このPGSO結晶粉末を金ルツボ中で800～820℃, 20 min 程度溶融し, 水中に急冷又は, アルミ板上に流し出し, アイロンで押して, 空孔のないガラスとした。このガラス片の数個を取って, 金箔の上に載せ融点以上の温度に上げて, 再溶融する。わざわざガラスとする理由は, 組成を均一にするため, また多結晶粉末を使った場合よりはるかに, 再溶融物中の泡の残存量が少なくできるためである。さてこの再溶融試料を, 常温に戻すことなく, 600から720℃の温度とし, 数時間程度保って, 結晶成長させる。その後, 炉のスイッチを切って, 自然放冷すると, 厚さ50から300 $\mu\text{m}$ , また幅3から9mm角の六角板状単結晶を得ることができる。これらは淡黄色で透明である。(図1) この結晶の薄さは, 焦電素子を作る際に理想的であり, また表面積も十分広い。

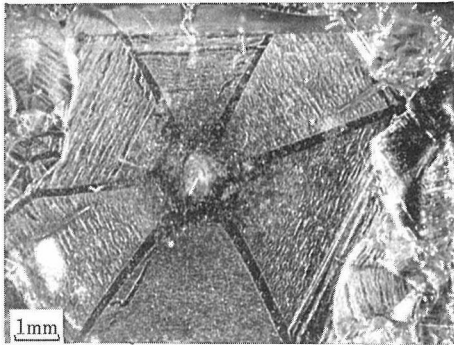
この結晶表面に垂直にX線を当て, 背面ラウエ写真をとり解析すると, 分極軸が表面と垂直をなしており, このことは, 焦電素子の電極をつける際に非常に都合が良く, 最大の焦電圧を得ることができる。

一般のいわゆるガラス-セラミックスを作る場合には, 融体を常温まで急冷して, ガラス転移点以上で, 結晶化する。この種の熱処理法では, 多核発生領域を二度通過

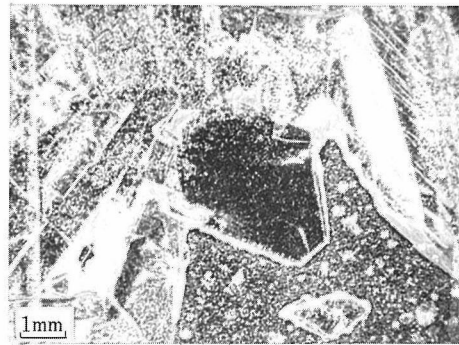
することになり, 十分大きな結晶が得られない。“ガラス再結晶化法”の場合は, 再溶融後常温に戻さず, 核発生速度が小さく, かつ結晶成長速度大なる温度領域で徐冷している。我々の以前行った $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの核発生, 結晶成長速度の測定では, 融点の絶対温度 $T_m$  [°K] とすると, 結晶成長速度の最大値の温度( $T_{cm}$ )は,  $0.95 T_m$ であるが, 最大核発生速度( $T_{nm}$ )の温度は, これよりはるかに低く,  $0.46 T_m$ である。ガラスになりやすいものは, 差( $T_m - T_{nm}$ )が大きいため, 核発生速度小なる領域が広く, 単結晶作成の際, 温度制御を精密にする必要はなく, ガラスの膜厚が薄いため, 側壁からの核発生の影響が無視できるなどの理由で, 比較的簡単に, 大きな単結晶を得ることができると考えられる。出来た単結晶の表面の六角板状の中心を見ると, 小さな結晶核が見られる場合がある。このことから, 結晶は, 表面から発生したものと考えられる。したがって, 今後さらに大きな結晶を得るためには, 炉内の雰囲気制御を精密にする必要があるだろう。

このようにして出来た結晶の電気的性質はどの程度良質のものだろうか。

分極軸方向の誘電率( $\epsilon$ ), 誘電損失(D), 自発分極( $P_s$ ), 抗電界( $E_c$ )の温度変化を測定した。その一部の常温でのデータを表2に示した。(ここで $T_c$ は常誘電



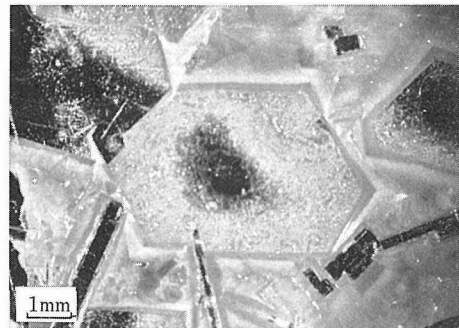
(a)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$



(b)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_{2.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{11}$



(c)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$



(d)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{11}$

図1 PGO及びPGSO単結晶

表2 ガラス再結晶化法 (G R 法) とチョクラスキー法 (C S 法) の性能比較

| 組 成                                               | 合成法   | T <sub>c</sub><br>(C) | ε   | ΔP <sub>s</sub> /ΔT<br>× 10 <sup>-8</sup> |
|---------------------------------------------------|-------|-----------------------|-----|-------------------------------------------|
| Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub>   | C S 法 | 177                   | 41  | 0.95                                      |
|                                                   | G R 法 | 178                   | 44  | 2.0                                       |
| Pb <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> SiO <sub>11</sub> | C S 法 | 60                    | 150 | —                                         |
|                                                   | G R 法 | 45                    | 340 | 6.5                                       |

ε と ΔP<sub>s</sub>/ΔT (C/cm<sup>2</sup>K) は常温での値

相<sup>②</sup>強誘電相のキュリー温度である。)チョクラスキー法で作製した大型単結晶の特性に近い値が得られ,“ガラス再結晶化法”により,電気的性質の十分良い厚膜単結晶を作り得ることが分った。

焦電圧の測定は,次のような順序で行う。得られた厚膜単結晶を切削や研磨することなく,As-grown の表面にCr-Au を蒸着して,一方の電極とし,基盤である金箔をもう一方の電極として取出し,ICソケットの上ののせる。さらに,Cr-Au 膜の上に,赤外線吸収を良くするために黒色塗料を塗る。次に200 μm の厚さの試料に600V くらいの直流電界を一昼夜かけてドメインの向きを表面と垂直にする。この操作をポーリングと呼んでいる。

こうしてしまえば,電界を取去っても,単分域状態が半永久的に保持される。

試料の焦電圧はChynowethが開発した動的測定法に従った。

焦電型赤外線検出素子の性能を定量的に示す式をPutleyが提案しており,これはかなりの精度で,現実の測定値と一致している。感度R<sub>V</sub>(Responsivity:[V/W])は次のように表わされる。

$$R_V = \eta(\omega p A R / G)(1 + \omega^2 \tau_E^2)^{-1/2}(1 + \omega^2 \tau_T^2)^{-1/2} \dots\dots\dots (イ)$$

ここで, R<sub>V</sub> は, 光の投射全エネルギーあたりの焦電圧, η: 電極表面の放射率(完全黒体であれば, η = 1), ω[1/s]・チョッパーの角周波数(ω = 2πf, f[Hz]: 周波数), p[C/m<sup>2</sup>K]: 焦電係数, A[m<sup>2</sup>]: 電極面積, R[Ω]: 試料と外部の並列合成抵抗, G[W/K]: 熱伝導(G = K/d, K[W/m<sup>2</sup>K]: 熱伝導率), τ<sub>E</sub>[s]: 電気的時定数(τ<sub>E</sub> = CR, C[F]: 試料と外部の並列合成キャパシタンス), τ<sub>T</sub>[s]: 熱的時定数(τ<sub>T</sub> = H/G, H[J/°K], H: 熱容量, H = c<sub>p</sub>Ad, c<sub>p</sub>[J/m<sup>3</sup>K]: 体積比熱である。

これは, かなり複雑な式であるが, 図2のようにR<sub>V</sub>は, ωに比例する部分(f < 1/τ<sub>T</sub>), 無関係な領域, ωに反比例する部分(f > 1/τ<sub>E</sub>)からなる。

この図2で, P G S O (x = 1.0) が P G O (x = 0) に比べてR<sub>V</sub>が大きい理由は, 主として焦電係数が前者の方

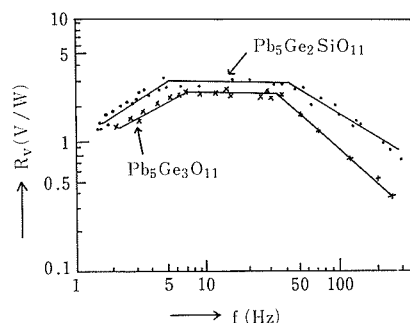


図2 赤外線に対する応答感度の周波数依存性

が大きいためと考えられる。

それでは, 性能の良い焦電材料とは, どのようなものだろうか。(1) 吸湿性が少なく, 化学的に安定であること, (2) 式(イ)で明らかのように, 焦電係数が大きいこと, (3) 体積比熱が小さく, 入射光の熱エネルギーによる温度変化が大きいこと。すなわち熱の出入の速度が大きいと高い周波数のチョッピングに追従できる, (4) 誘電率(ε)が低いこと, (5) キュリー温度(T<sub>c</sub>)がある程度(約150℃)高いこと, すなわち, あまりT<sub>c</sub>が低いと, 単分域化したものが, 熱振動によって再び, 多分域化して性能が下ってしまう。さらにT<sub>c</sub>近くでは, 焦電係数とεが急激に変化するので, ちょっとした温度変化でも感度が急変することになる。

我々の開発した, ガラス再結晶化法によるP G S O 厚膜単結晶の性能を市販の焦電材料と比較してみよう。

(表1) P G O と P G S O (x = 1.0) のR<sub>V</sub>は, T G S とLiTaO<sub>3</sub>に十分匹敵することが分る。T G S は吸湿性が強く, 不安定な物質であり, LiTaO<sub>3</sub>は薄片に作製しにくいので, 我々の方法が優れている。

まとめとして, ガラス再結晶化法は, (1) 簡単な厚膜単結晶の作製法であり, 大がかりな合成装置を必要としない。(2) 結晶の大きさは, 焦電素子用として十分大きなものができる。(3) 厚さは十分薄く, ガラス球の仕込み量によって厚さを制御でき, 薄片化のための, 切断, 研磨という煩雑な工程は不要であり, As-grown 結晶のまま, 素子として使用できる。(4) Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>11</sub>において, 0 ≤ x ≤ 1.5 の任意の組成の単結晶を合成でき, しかも分極軸は表面と垂直となっている等, 焦電素子を作製する場合, 多くの利点を有する。

前述したように, 焦電型素子の性能は, 熱的また電気的, 形状的な多数の因子によって左右される。また, 多方面の応用分野が広がっている。したがって使用目的に応じて, 様々の要求にこたえなければならない。そのため今後共, 焦電素子となり得る材料の特性を一つ一つ明らかにしていく必要があると思われる。

# モリブデン酸ビスマスの相転移

はじめに

モリブデン酸ビスマス： $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ （すなわち， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{MoO}_3$ のモル比が1：1）の相関係は，これまで幾人かの研究者によって検討されてきた。しかしながら，転移温度，相の数とそれら相互の安定関係および融点と溶解特性（一致溶解か不一致溶解か）の各々について矛盾があり，正確な相関係はいまだに決まっていない。確実なことは， $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ には常温で二種の同質異像が存在することである。通常これらは $\gamma$ 型（またはKoechlinite型）と $\gamma'$ 型の名称で区別されている（一般に多型の区別には $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ ，……を使用するが， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ 系においては， $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ を $\alpha$ 相， $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ を $\beta$ 相そして $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ を $\gamma$ 相と呼ぶ）。これら両者の結晶学的データを表1に掲げる。 $\gamma$ 型は $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{MoO}_4)^{2-}$ で表現されるように， $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層と $\text{MoO}_4$ 層とが交互に繰り返される層状構造であり，その単位胞原子配置の概念図を図1に示す。類似の層構造を有する複合ビスマス酸化物群は，これまでに約60種知られているが，天然に見い出されるものは $\gamma$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ が唯一のものであり，鉱物名Koechliniteとして知られている。人工的には水溶液からの共沈により粉末が得られており，不飽和炭化水素（オレフィン類）の酸化触媒として注目されている。他方， $\gamma'$ 型は， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{MoO}_3$ の粉末をモル比で1：1に混合したものを700～800℃程度の温度で固相反応させることにより容易に得られる。また単結晶もフラックス法により簡単に育成される。

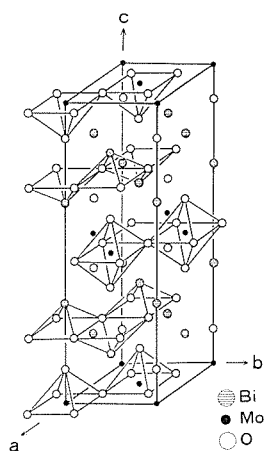


図1  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の結晶構造

表1

| $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ | 晶系 | 空間群      | 格子定数 (Å)                                            | Z  | 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------------|----|----------|-----------------------------------------------------|----|-------------------------|
| $\gamma$ 型                | 斜方 | $P2_1ab$ | $a=5.506, b=5.487, c=16.226$                        | 4  | 8.26                    |
| $\gamma'$ 型               | 単斜 | $P2_1/c$ | $a=17.251, b=22.422, c=5.851, \beta=89^\circ 30.2'$ | 16 | 7.495                   |

これら両相とも見掛け上，常温で安定であるので，どちらが低温安定相であるかについては，異論がありこれまでに確定していない。更に $\gamma$ 型には固相転移の存在が確認されているが， $\gamma'$ 型は固相転移をしないと報告されている。

水溶液からの共沈による $\gamma$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 試料作製法は，複雑な操作と相当な時間を要すること，更には純度の点で問題があり，均一で多量の $\gamma$ 型試料を供するためには不適であった。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の相関係について報告数有余多くないこと，およびそれらの実験結果の不一致は試料調整の複雑さと純度に原因があるものと推定される。これらの問題点を解決するため，ここでは $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{MoO}_3$ のモル比1：1の混合粉末を低温（520～590℃）で固相反応させることにより，均一な黄緑色の $\gamma$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ を多量に得られることを見いだした。かくして得られた $\gamma$ 型試料を出発物質として熱分析により $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の固相転移を検討した。また $\gamma$ 型と $\gamma'$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ との相互の熱的安定性については水熱条件下での等温平衡実験より

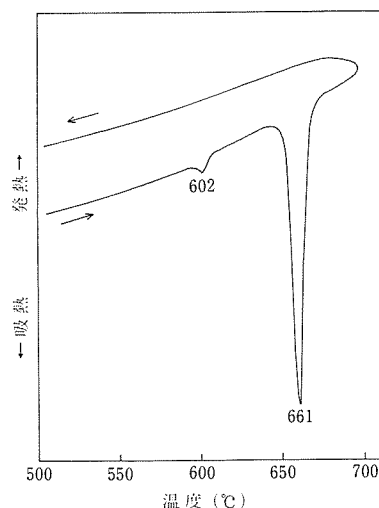


図2  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の示差熱分析曲線

確定した。

#### 示差熱分析による検討

得られた示差熱分析 (D T A) 曲線を図 2 に示す。昇温速度は  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  である。602 $^{\circ}\text{C}$  に見られる小さな吸熱ピークは可逆的転移である。すなわち、この転移を経過した直後に試料を冷却すると、対応する発熱ピークが観察される。しかしながら、661 $^{\circ}\text{C}$  に出現する 2 番目のピークは図に示されるように、非可逆転移をする。最初のピークから得られる転移温度は昇温速度に依存することなく常に  $604 \pm 3^{\circ}\text{C}$  の範囲内で見いだされるが、2 番目の転移温度は昇温速度に大きく依存する、すなわち  $2.5 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の昇温速度に対応して、ほぼ  $630 \sim 670^{\circ}\text{C}$  の温度領域に吸熱ピークが相当のバラツキを以って出現する。この原因は二つの吸熱ピーク間に存在する中間相  $\gamma''$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  が準安定相であることによるものと推定される。2 番目の非可逆的転移を経過した試料は薄黄色の  $\gamma'$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  である。

差動熱量計による転移熱の測定結果は、最初のピークに対応するものが約  $0.1\text{kcal/mol}$  であり、2 番目のものが約  $3.2\text{kcal/mol}$  であった。これまでに報告された  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の相転移についての示差熱分析結果は図 2 の非可逆転移に関するもののみであり、最初の可逆的転移の記載は見いだされない。なぜなら、前述したような試料の純度の問題に加えて、このピークの転移熱が非常に小さいため検出されなかったのである。

#### 示差熱膨張

図 3 に示された示差熱膨張曲線も D T A 曲線と同様に二つの転移点に対応して、二つの膨張異常が認められるが、それらの転移温度は示差熱分析における結果より低い。転移に際しての体積変化は、一般に前駆現象として現われるという事実から、これらの温度差は説明される。示差熱分析の場合と同様に、最初に現われる僅かな膨張は可逆的であり、この転移直後に試料を冷却すると、それは収縮することが認められる。2 番目の急激な膨張は非可逆であり体積増加は室温に冷却後も保持される。すなわち転移後の  $\gamma'$  型の方が  $\gamma$  型より空隙の多い構造とな

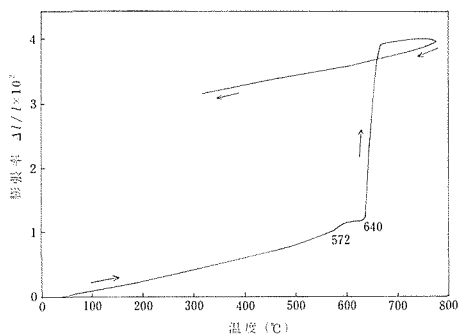


図 3  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の熱膨張曲線

っており、その結果は表 1 に掲げられた密度の値に反映されている。

#### 熱的安定性

604 $^{\circ}\text{C}$  以下で  $\gamma$  型と  $\gamma'$  型のいずれが安定であるかは、これら  $\gamma$  型と  $\gamma'$  型の混合試料を 404 および 500 $^{\circ}\text{C}$  のそれぞれの一定温度下で水熱処理することにより確立された。その結果、いずれも生成物として  $\gamma$  型のみが確認され、 $\gamma'$  型は消失していた。したがって、 $\gamma$  型が低温安定であり、 $\gamma'$  型が高温安定相であると結論できる。

#### 中間相 $\gamma''$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

示差熱分析の結果を再確認すると、 $\gamma$  型は昇温過程において  $604 \pm 3^{\circ}\text{C}$  で可逆的に  $\gamma''$  型へ転移し、更に  $\gamma''$  型は昇温速度に依存して約  $630 \sim 670^{\circ}\text{C}$  の温度領域で  $\gamma''$  へ非可逆的に転移する。しかしながら  $\gamma''$  型が安定と思われる温度領域 ( $604^{\circ}\text{C}$  より高く、非可逆転移を生ずる温度より低い領域) で試料を長時間熱処理すると、すべて  $\gamma$  型へ転移してしまうことが認められた。また、熱処理温度と時間を加減すると、 $\gamma$  型と  $\gamma'$  型の混合試料が得られる。この現象は  $\gamma''$  型が  $604^{\circ}\text{C}$  以上で徐々に  $\gamma$  型へ転移してしまうことに原因がある。前述したように  $\gamma''$  型から  $\gamma'$  型への転移は、体積増加を伴うため、この緩慢な現象は熱膨張によって検出が可能である。図 4 は  $608^{\circ}\text{C}$  における試料の膨張の時間変化曲線である。初期に見られる収縮は  $\gamma''$  相の焼結効果によるものである。 $\gamma''$  型から  $\gamma'$  型への転移の割合は、処理温度と時間に依存する。また、転移しなかった  $\gamma''$  型は冷却すると再び  $\gamma$  型へ戻るため、処理条件により  $\gamma$  と  $\gamma'$  型の混合試料が得られることになる。このように、中間相である  $\gamma''$  型は一方では緩慢な転移により、他方では昇温速度に依存した突然の転移により  $\gamma'$  型へ非可逆的に変化することから、準安定相であると結論できる。したがって純粋な  $\gamma$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  を得る

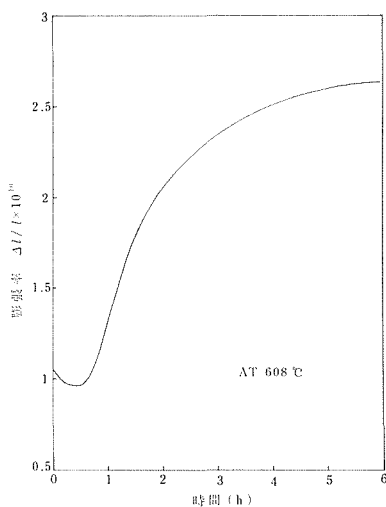
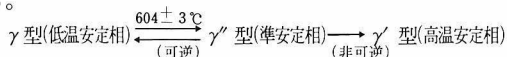


図 4 時間の関数としての  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の熱膨張曲線

ためには、生成温度を  $604 \pm 3^\circ\text{C}$  より低く保たなければならない。粉末固相反応の場合は、反応速度と炉の温度ゆらぎを考慮して約  $520 \sim 590^\circ\text{C}$  の温度範囲で加熱することが望ましい。単結晶育成は水熱法が最適であり、実際に水熱法により得られた  $\gamma$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  と比較のためにフラックス法によって育成された  $\gamma'$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の単結晶を図 5 に示す。(最小目盛は  $1\text{mm}$  である)。前者が濃緑板状であるのに対し後者は淡黄柱状である。

以上の  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の相転移をまとめると下記のようになる。



準安定相から高温安定相への転移は  $604 \pm 3^\circ\text{C}$  以上で徐々に始まる。高温安定相はそのまま室温へクエンチされる。

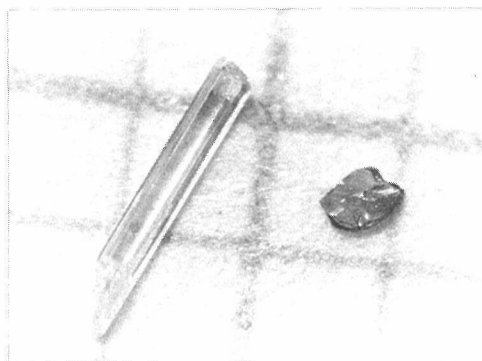


図 5  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の単結晶  
(左)  $\gamma'$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (右)  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

## — 特 許 —

### 熱電子放射用硼化ランタン電極の製造法

発明者 大島忠平, 河合七雄  
公 告 昭53-14418  
登 録 第936555号, 昭和53年12月26日

#### 概 要

本発明は、熱電子放射用硼化ランタン電極の製造法に関するものである。硼化ランタンは、熱電子放射用電極材料として知られている。

従来、硼化ランタン電極として使用を試みられている硼化ランタンの焼結体は、硬くて脆いために加工性が悪く、目的にかなった電極を作ることが困難であった。

これに対し本発明は、レニウム又はタンタル金属電極素材を加熱しながら、電極表面上に硼化ランタンを真空蒸着して、電極表面上に硼化レニウム又は硼化タンタルの下層と硼化ランタンの上層とを形成させ、熱電子放射用硼化ランタン電極を得るものである。

このようにして得た電極は、加工性の良いレニウムあるいはタンタル金属を用いて電極骨組を作るために、目的にかなった形状の電極を作製し得ることができ、かつ熱電子放射特性も、硼化ランタン焼結体と同じである等優れた特性を持つ。

### 硼化ランタンと黒鉛との熔接体の製法

発明者 坂内英典, 田中高穂, 内田健治  
公 告 昭52-49008  
登 録 第930935号, 昭和53年11月7日

#### 概 要

この発明は、硼化ランタンと黒鉛との熔接材の製法に関するものである。硼化ランタンは、熱電子放射用電極材料として知られている。

従来、硼化ランタン電極は、硼化ランタンとモリブデン、タングステン等の支持金属とを、熔接して用いていた。しかし、この方法では、金属中に硼素が拡散し、支

持金属の劣化を招き、電極全体の寿命を短くする欠点があった。

これに対し、本発明は、支持体とする黒鉛を  $2000^\circ\text{C}$  以上（黒鉛の融点以下）に加熱し、硼化ランタン結晶又は焼結体と接触させ、接触面を  $2000^\circ\text{C}$  以上に加熱した状態から除冷することにより、硼化ランタンと黒鉛支持体との熔接を可能にしたものである。

このようにして得た熔接体は、硼素が黒鉛支持体中へ拡散することもないため、熔接体全体の寿命が長くでき、電子顕微鏡、電子ビーム加工装置等の熱電子放射電極として幅広く活用できる。

# — 外部発表 —

## ※ 投 稿

| 論文番号  | 題 目                                                                                                          | 発 表 者                                        | 掲 載 誌 等                                                                                                          |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7 5 1 | Chemical, Thermal and Elastic Properties of Low Expansion Copper Aluminosilicate                             | 牧島 亮男・宇津木 剛<br>境野 照雄                         | Yogyo-Kyokai-Shi 87 10 543<br>(1979)                                                                             |
| 7 5 2 | Phase Transformation of Iron Vanadium Sulfides at High Temperatures                                          | 和田 弘昭                                        | Bull. Chem. Soc. Japan 52 10<br>2918 (1979)                                                                      |
| 7 5 3 | Non-Integral Phase in Tridymite                                                                              | 貫井 昭彦・山本 昭二<br>中沢 弘基                         | AIP Conf. Proc. No.53 327<br>(1979)                                                                              |
| 7 5 4 | Wave Distribution Vacancies in the NC-type Pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$                                           | 中沢 弘基・山本 昭二<br>森本 信男                         | AIP Conf. Proc. No.53 358<br>(1979)                                                                              |
| 7 5 5 | $Ca_3(PO_4)_2-H_2O-F^-$ 系におけるアパタイトの生成とフッ素の挙動                                                                 | 門間 英毅・上野 精一                                  | Gypsum & Lime 163 226 (1979)                                                                                     |
| 7 5 6 | Versatile Tipe Miniature Diamond Anvil High-Pressure Cell                                                    | 山岡 信夫・福長 脩<br>下村 理・中沢 弘基                     | Rev. Sci. Instrum. 50 9 1163<br>(1979)                                                                           |
| 7 5 7 | A General Treatment of Modulated Structures                                                                  | 山本 昭二・中沢 弘基<br>床次 正安                         | AIP Conf. Proc. No.53 84<br>(1979)                                                                               |
| 7 5 8 | Preparation of $TiC_x$ Single Crystal with Homogeneous Compositions                                          | 矢島 文和・田中 高穂<br>坂内 英典・河合 七雄                   | J. Cryst. Growth 47 4 493<br>(1979)                                                                              |
| 7 5 9 | Structure Analysis of $Na_2Ti_9O_{19}$ by 1MV High-Resolution Electron Microscopy                            | 板東 義雄・渡辺 遼<br>関川 喜三                          | Acta Cryst. B35 1541 (1979)                                                                                      |
| 7 6 0 | 錫の反応性スパッタリング過程                                                                                               | 畑野 東一・上村揚一郎<br>内田 健治                         | 真空 22 10 341 (1979)                                                                                              |
| 7 6 1 | T-O Bond Lengths in C2/c Clinopyroxenes and the Role of Empty Low Energy Level 3d Orbital in M1 Site Cations | 大橋 晴夫                                        | J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 74 413 (1979)                                                            |
| 7 6 2 | Grain Growth in Zinc Oxide                                                                                   | 守吉 佑介・池上 隆康<br>丸山 修・白崎 信一                    | Proc. of International Symposium on Factors in Dinsification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, 1978 |
| 7 6 3 | Experimental Studies of Electrical Conduction Mechanism of $H_2$ -Reduced $BaTiO_3$                          | 月岡 正至・田中 順三<br>宮沢 靖人・森 泰道<br>児島 弘直・江原 寶      | Solid State Commun. 32 3<br>223 (1979)                                                                           |
| 7 6 4 | Dieuropium(III) Germanate Oxide                                                                              | 加藤 克夫・関田 正寅<br>木村 茂行                         | Acta Cryst. B35 2201 (1979)                                                                                      |
| 7 6 5 | Absorption of Hydrogen in ' $ReO_3$ '                                                                        | 堀内 繁雄・君塚 昇<br>山本 昭二                          | Nature 279 5710 226 (1979)                                                                                       |
| 7 6 6 | Evaluation of Impurities in Reactive Sputtered Tin Film                                                      | 畑野 東一・上村揚一郎<br>内田 健治                         | J. Phys. D: Appl. Phys. 12<br>L141 (1979)                                                                        |
| 7 6 7 | 熱雑音温度計—高圧力下の測温                                                                                               | 田村 脩蔵                                        | 日本物理学会誌 34 12 1052<br>(1979)                                                                                     |
| 7 6 8 | Fabrication of High Strength $\beta$ -Sialon by Reaction Sintering                                           | 三友 護・倉元 信行<br>猪股 吉三                          | J. Mater. Sci. 14 2309 (1979)                                                                                    |
| 7 6 9 | Contributions to the Magnetisation in Paramagnetic $V_5S_8$                                                  | J.B.Forsyth・P.J.Brown<br>川田 功・野崎 浩司<br>佐伯 昌宣 | J. Phys. C: Solid State Phys. 12 4261 (1979)                                                                     |
| 7 7 0 | Crystal Structure of $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ Examined by a 1MV High-Resolution Electron Microscpe             | 堀内 繁雄・三友 護                                   | J. Mater. Sci. 14 2543<br>(1979)                                                                                 |

## ※ 口 頭

| 題 目                               | 発 表 者                                    | 学 ・ 協 会 誌 | 発表日   |
|-----------------------------------|------------------------------------------|-----------|-------|
| マグネティックポーラロンにおける電子—格子相互作用の効果 (II) | 梅原 雅捷                                    | 日本物理学会    | 10月2日 |
| 異方性導体 $\beta-M_xV_2O_5$ の NMR II  | 丸山 和之・長沢 博<br>雪野 健                       | 日本物理学会    | 10月2日 |
| S O R を用いた角度分解型光電子分光法             | 青野 正和                                    | 日本物理学会    | 10月2日 |
| $LaB_6$ 表面局在電子状態の UPS             | 西谷 龍介・青野 正和<br>田中 高穂・河合 七雄<br>岩崎 裕・中村 勝吾 | 日本物理学会    | 10月2日 |
| $ReO_3$ の表面電子状態の理論                | 塚田 捷・里子 允敏<br>南 不二雄                      | 日本物理学会    | 10月2日 |
| GaSe の発光のサブナノ領域における時間分解スペクトル      | 南 不二雄・江良 皓<br>樺田 孝司                      | 日本物理学会    | 10月2日 |
| AlN フォトルミネセンス励起スペクトル              | 佐藤 忠夫・山下 博志                              | 応用物理学会    | 10月2日 |

|                                                   |                                          |              |       |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|-------|
| $P^{4+}$ : $SiO_2(\alpha\text{-石英})$ の EPR-温度依存性一 | 内田 吉茂・磯谷 順一<br>John A. Weil              | 日本物理学会       | 10月3日 |
| RbI 高压相転移の方位関係                                    | 岡井 敏                                     | 日本物理学会       | 10月3日 |
| HexBN: C系の励起緩和過程                                  | 江良 皓・南 不二雄                               | 日本物理学会       | 10月4日 |
| $V_2H$ 中の陽電子消滅                                    | 赤羽 隆史・千葉 利信<br>津田 繁男・赤羽 良一               | 日本物理学会       | 10月4日 |
| 希土類水素化物 $CeH_x$ の赤外反射                             | 藤森 淳・石井 紀彦<br>津田 惟雄                      | 日本物理学会       | 10月4日 |
| 繊維状 hBN の生成と形態                                    | 石井 敏彦・佐藤 忠夫<br>関川 喜三                     | 人工鉱物討論会      | 10月4日 |
| ダイヤモンド上に気相から析出した炭素の評価                             | 加茂 睦和・佐藤洋一郎<br>瀬高 信雄                     | 人工鉱物討論会      | 10月4日 |
| ダイヤモンド単結晶の育成                                      | 神田 久生・赤石 実<br>瀬高 信雄・大沢 俊一<br>山岡 信夫・福長 一脩 | 人工鉱物討論会      | 10月4日 |
| ビスマス層状化合物の組成と安定性に関する弾性体モデルによる検討                   | 菊池 武                                     | 人工鉱物討論会      | 10月4日 |
| 新化合物 $BiLaWO_6$ の育成と結晶構造                          | 渡辺 昭輝・大坂 俊明<br>井上 善三郎                    | 人工鉱物討論会      | 10月4日 |
| 1100℃における $GeO_2$ - $Fe_2O_3$ - $FeO$ 系相平衡        | 高山 英治・君塚 昇<br>加藤 克夫                      | 人工鉱物討論会      | 10月4日 |
| 新化合物 $Al_4Si_2C_5$ についての X線結晶学的考察                 | 井上 善三郎・猪股 吉三<br>田中 英彦・川端 治雄              | 人工鉱物討論会      | 10月5日 |
| 水熱合成法による $\gamma$ - $Bi_2MoO_6$ の合成と単結晶の育成        | 小玉 博志・泉 富士夫                              | 人工鉱物討論会      | 10月5日 |
| $Bi_2MoO_6$ の固相転移とその機構                            | 渡辺 昭輝・小玉 博志                              | 人工鉱物討論会      | 10月5日 |
| FZ法による均一組成の $ZrC_x$ 単結晶の育成                        | 大谷 茂樹・田中 高穂                              | 人工鉱物討論会      | 10月5日 |
| 酸化物単結晶の FZ 育成における固液界面                             | 北村 健二・木村 健二                              | 人工鉱物討論会      | 10月5日 |
| $V_5S_8$ の磁気構造 II                                 | 船橋 達・野崎 浩司<br>川田 功                       | 日本物理学会       | 10月5日 |
| $TiB_2$ のドハース・ファンアルフェン効果 (II)                     | 石沢 芳夫・田中 高穂                              | 日本物理学会       | 10月5日 |
| アナターゼールチル相転移に影響を及ぼす諸要因                            | 藤木 良規・大塚 芳郎<br>三橋 武文                     | 日本鉱物学会(三鉱学会) | 10月7日 |

## ★ M E M O ★

### 長田国務大臣、当研究所を視察

1月17日、長田国務大臣は筑波研究学園都市視察の一環として、当研究所に来所され、田中所長の案内で超高圧電子顕微鏡、高圧力実験装置などを視察された。



所長から概要説明を受けられる長田国務大臣

### 研 究 会

結晶成長研究会(第19回)、昭和54年12月10日、11日、「結晶のモロフォロジーについて」、及び「合成ダイヤモンドの成長機構について」の議題で開催され討議が行われた。

結合状態研究会(第18回)、昭和55年1月10日、「 $YFe_2O_4$ 、 $Bi_2ReO_6$  の物性」についての議題で開催され討議が行われた。

### 来 訪

昭和54年12月11日、西ドイツ科学技術情報センターボン支局長 J. Grewen 博士が来所し所内を見学した。

### 最近の出版物

無機材質研究所研究論文集 第6集

発行日 昭和55年2月1日 第61号  
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
電 話 0298-51-3351