

無機材研ニュース

第47号

昭和52年10月

超高压電子顕微鏡による結晶構造の解析

無機材研に超高压電子顕微鏡が設置されてから約1年経過した。この間、本来の目的である高分解能観察が種々の結晶について行われた。加速電圧1000kV、試料傾斜機構付、軸上照射の条件下で2.0Aまで識別し得るという

世界最高の分解能を生かして、いくつかの成果が得られたが、本稿ではそのうちの一つを紹介したい。

強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ を適当な条件で焼成すると $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ の微結晶ができる。この結晶の粉

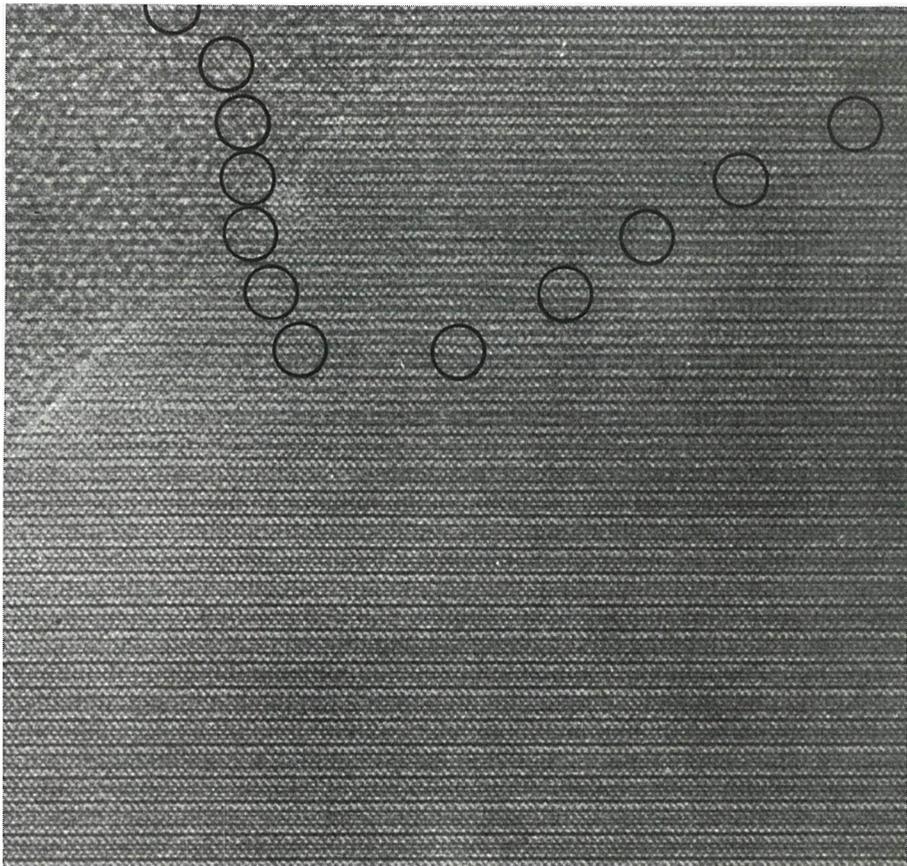


図1 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 結晶の1000kV電子顕微鏡像 分解能は2Å

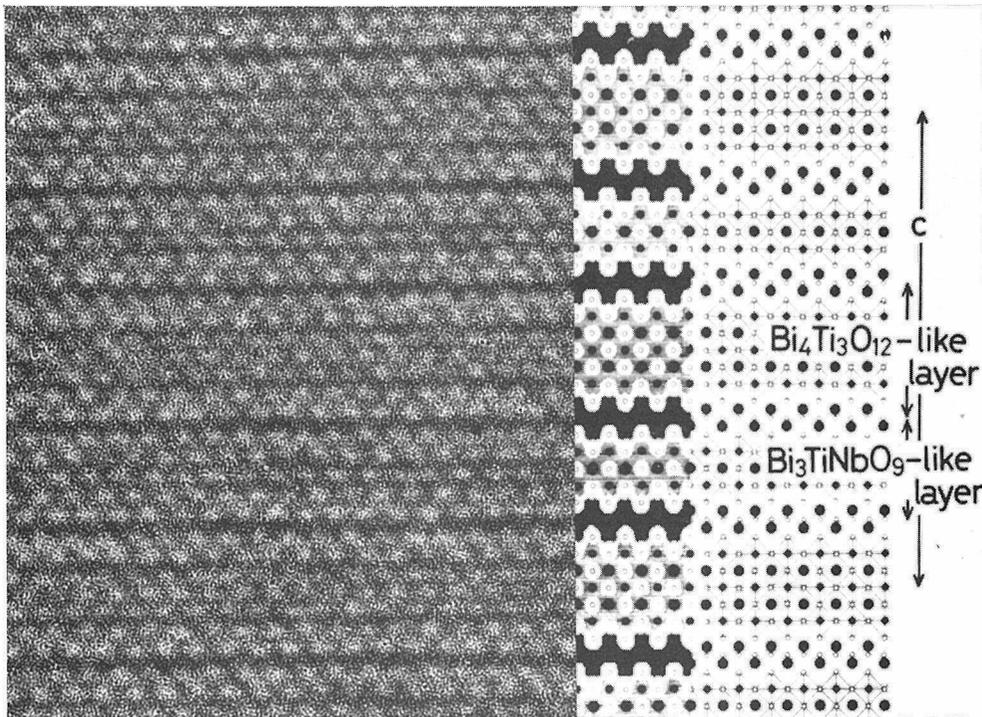


図2 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 結晶の $[110]$ に電子線が入射したときの像 $c = 58.1 \text{ \AA}$

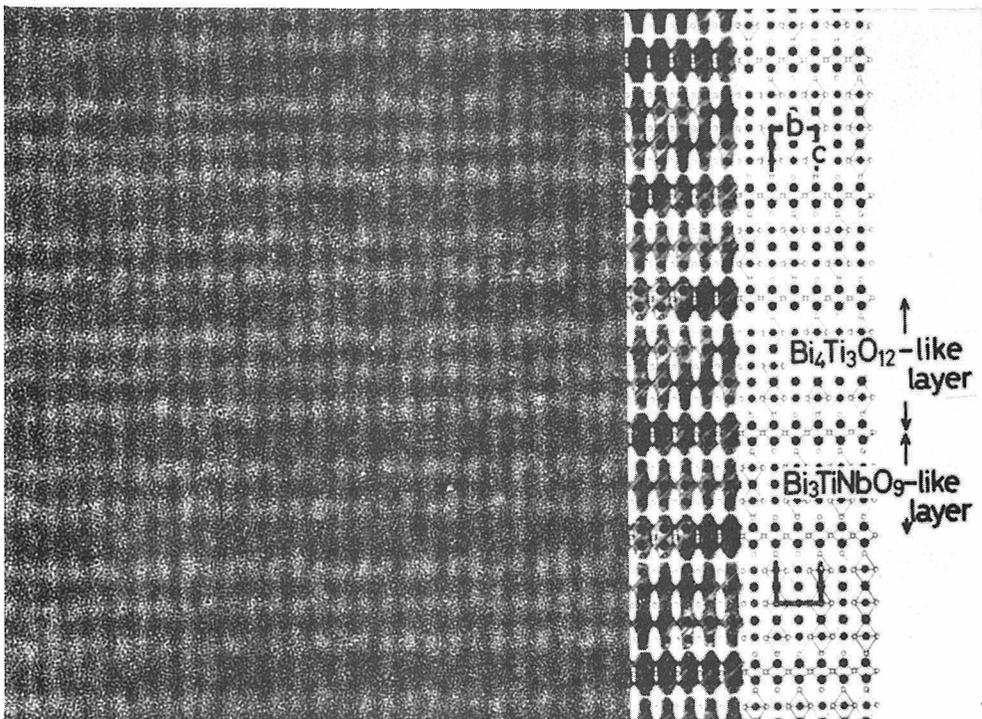


図3 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 結晶の $[100]$ に電子線が入射したときの像 $b = 5.42 \text{ \AA}$

末X線回折からは、多成分結晶が1層おきにintergrowthしているであろうと推察されたが、結晶が小さすぎるためにX線構造解析は未だ為されていない。

この結晶を乳鉢内で軽く粉砕し、得られた結晶片をカーボン膜で支持し、超高压電子顕微鏡内に入れて観察した。最初に、いろいろな逆格子断面を表す電子回折像を撮影した。その結果として、結晶系は斜方晶系であり、格子定数は $a = 5.45$, $b = 5.42$, $c = 58.1\text{Å}$ であることが判った。また、各回折点の消滅の仕方より空間群は $I2cm$ あるいは $Imcm$ であることも判明した。

次に、電子顕微鏡像を撮影した。図1はその1例である。電子線は結晶の $[110]$ 方向に沿って入射させた。巾の異なる2種の帯がc軸方向に交互に並んでいることが判る。左上の三角部は結晶を支持するカーボン膜である。矢印部に格子欠陥が見られる。

図2は図1の1部を拡大した像と、そのコントラストを解釈するための結晶模型図を示す。巾の広い帯及び狭い帯のコントラストは、それぞれ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の既知の構造を基にして解釈し得る。黒いジグザグは Bi_2O_2 層に対応する。各帯内のコントラストも原子量と対応させて、すなわち、最も黒いところはBi、中間はTiあるいはNb、白いところは酸素として解釈し得る。

このように高い分解能が得られるのは、レンズ及び電圧の安定度が非常に高いためであるのみならず、重要なことは、本超高压電子顕微鏡では、波長が短いことに本質的に基因して、散乱波の位相が大きい角度までそろっていることである。このために100kVの場合に較べて約2倍大きい径の対物絞りを使用し得る。いうまでもなく、結像に用いる散乱波の数が多いと像における物体の再現性が良い。

図3は $[100]$ 方向に電子線を入射させたときの電子顕微鏡像である。この場合も、巾広の帯 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) と狭い帯 ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) がc軸方向に交互に並んでおり、各帯内のコントラストは上記の原理に従って解釈し得る。

$[010]$ 方向に電子線を入射させたときは図4とほぼ同じ像を得た。

以上の観察事実に基づいて、本結晶の各帯内の陽イオンの位置は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ のそれとほぼ同じであるといえる。したがって、本結晶の対称性は酸素原子の配列によって、いかえれば、八面体の回転の仕方によって決まるといえよう。

前述の可能な空間群のうち $Imcm$ はありえない。というのは、八面体の中心にある陽イオンには、強誘電性の原因であるa軸方向への僅かな変位があるはずであるから。

図4は最終的に得られた結晶構造のモデルを示す。 Bi_2O_2 層内のBiと八面体の先端の酸素との強い結合のために八面体はa軸のまわりに少し回転している。回転方向は1帯おきに逆転している。このために巾の広い帯と

狭い帯の2対で1周期になっている。

以上、高分解能電子顕微鏡像に基づく結晶構造の解析について1例を述べた。この解析方法は、原理的にほとんど全ての結晶に適用し得るが、結晶の大きさがX線回折には小さすぎる場合とか、構造が非常に複雑である場合に特に有用であろう。しかし、原子位置を精度よく決めるためにはX線によるねばならないことはもちろんである。

これまでの100 kV級の電子顕微鏡による高分解能観察は結晶内に局部的に存在する格子欠陥の構造を調べることを主な目的にしていた。本超高压電子顕微鏡は同じ目的に対してももちろん使用できるし、更に、上記で紹介したように、2方向以上から高分解能像を撮影することにより、結晶構造そのものを立体的に解析することができる。後者は100kV級の電子顕微鏡ではいかに改良しても原理的に不可能である。というのは、前述のように、高電圧のために位相コントラストの分解限が改良されることが本質的に重要なことであるから。

本年8月下旬に京都で行われた第5回超高压電子顕微鏡国際会議において、Prof. Hirschは冒頭の特別講演の中で超高压電子顕微鏡による研究分野を五つに分け、その五番目として、「高分解能は将来の魅力のある可能性

である」述べた。確かに、英国ではDr. Cosslett等がCambridgeに600kVの高分解能電子顕微鏡を建設中とのことであるが、像は報告されなかった。一方、米国では、超高压電子顕微鏡を中心にして高分解能電子顕微鏡センターを建設する計画があり、昨年来、全国的な規模で研究会を行っている。

こうした状況下で、当研究所の超高压電子顕微鏡は高分解能専用機として世界に先がけて建設され、既に15,000枚の写真を撮影した。この国際会議で報告された1連の高分解能電子顕微鏡像は超高压電子顕微鏡による高分解能の時代は既に始まっていることをはっきり示したといえよう。

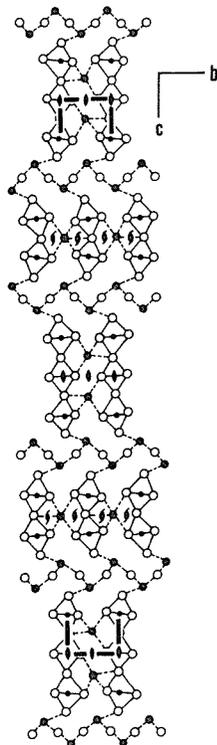


図4 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 結晶の構造モデル

第5回結晶成長国際会議に出席して

第7研究グループ総合研究官 藤木 良規

第5回結晶成長国際会議 (ICCG-5) は結晶成長国際連合〔総裁F. C. Frank (英)〕の主催で7月17日～22日までボストン郊外 (ケンブリッジ) のマサチューセッツ工科大学 (MIT) で開かれた。この会議は第1回ボストン (1966), 第2回バーミンガム (1968), 第3回マルセユ (1971), 第4回東京 (1974) で開催されており当地区は2回目である。次回は1980年8月モスクウオリンピックの直後にレニングラードで開催の予定である。

今度の会議の参加者は主催者側の発表では、27ヶ国525名となっている。日本からは在留者も含めて35名ほどである。

会議場にはMITの有名な近代的ドーム建築の中の大講堂と小劇場、これに隣接する学生センターの中の会議室の3会場があてられた。これら会場は大学キャンパスの西端に位置し、その南側はチャールス川に沿って5階～6階建ての学生宿舎があり、これらの宿舎からは静かな川面が眺められ、心身の休養に格好の場所である。東側はボストンとハーバード地区を結ぶマサチューセッツ通りを界して研究棟が並び、北及び西側はスポーツ施設の建物とフィールドである。1861年に創設された本大学は現在 900の学科で 8,000人の学生と 1,700人の教授陣をかかえており、国際色豊かな学生達がのびのびと活動しているように感じた。

発表論文の内容はプレナリーセッション(9), 気相成長とエピタキシー(39), 理論(23), メルト成長(23), チョクラルスキー成長(22), 酸化物(21), III-V化合物(11), 水熱成長(11), フラックス成長(10), 基礎研究(10), 溶液成長(10), 成長技術(11), 欠陥(11), 共晶, 金属及び合金(11), 液相エピタキシー(9), 電気化学的結晶化及び特殊物質(11), 特殊物質(14), 有機物, 生物学的及び鉱物の結晶化(15), 微重力下, 流体力学及び基礎研究(11)の広範囲に渡り総計 279論文 (各セッションでの招待講演22を含む)であった。この他にフィルムセッションがあり、6本が上映され内容はいろいろであるが、成長の過程を直接観察することは大きな説得力である。日本からの論文数32は米国 116に次いで二番目でありフランス(27), ソ連(25)の順になっている。特に日本の講演者は比較的若い人が多く非常に頼もしく感じた。第4回(東京)の論文数 345と比較すると約20%減で淋しいが、この原因は米国々内での盛り上がり不足であったように感じた。次に研究対象の結晶で目立ったものを前回と比較するとシリコンの発表がメルトやチョクラルスキー成長で激増(4→23)している。太陽電池材料で約半分

はリボン状シリコンである。Floating zone, Stepanov, EFG(edge-defined film-fed growth), RTR (ribon to ribon) などの方法で形状制御した経済性最優先の技術が強調されている。この傾向はエネルギー材料に社会的関心が高揚している一つの現れであろう。これに反して、発表数が激減(14→2)したものにホイスカの問題がある。III-V化合物(35→34)やガーネット(13→9)はドーパ剤の関係で組成・構造が益々複雑化しているが、相変わらず気相成長や液相エピタキシーの花形で高い関心を保っている。われわれはフラックス部門でルチル単結晶の晶相変化に対する不純物効果の機構について発表し、多数の人の注目を集めた。

新しい物質の台頭に興味があったが、「特殊物質」として発表されたものは $(\text{TM}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Te}$, $(\text{TM}_x\text{Er}_{1-x})\text{Te}$ などの磁性材料, CuTeX (X: Cl, Br, I)の Cu^{+} イオン電導体, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ とアナログスな CuInSnS_4 や $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$, 更に AgGaSe_2 や $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ 及び $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ などの非線形光学材料, Ti_3AsS_3 ～ Ti_3AsSe_3 系や Ti_3VS_4 の音響-光学材料, LiYF_4 (Y: Ln)のレーザー材料などであった。

「成長技術」にも興味を持ったが、メルト成長でリボン状シリコンやロッド状 NaCl の成長に応用したキャピラリー効果の「Pendant-drop成長技術」と高温物質(Al_2O_3 , AlN , AlB)をプラズマ状態から急冷して50A程度の球状超微粒子結晶相の作成技術及び多層LPE技術の他は目新しいものはなかった。

会議全体を通して受けた印象は説得力の大きい直接観察, 反応プロセスの解析, キャラクタリゼーションの表面に関する高度な技術の応用, 経済性重点の成長技術などが内容の主流であったように思われた。

ICCG-5に先だって7月10日～7月15日まで第3回結晶成長国際夏期学校 (ISSCG-3)がICCG主催でニューハンプシャー州, ニューハンプシャー大学で開かれた。校長はH. C. Gatos (MIT)であった。19ヶ国 139人が参加し米国67人, 日本19人, イスラエル8人, 英国7人などの順であった。R. Roy (米), D. J. T. Hurlle (英), K. A. Jackson (米) など世界的実力者19名の講師と共に全員が宿舎に泊り込み, 午前8時半から夜中10時半 (午後は6時半まで自由)まで熱心に勉強した。大体の内容は初日「結晶成長法の選択と相平衡」, 2日目「キャラクタリゼーション」, 3日目「成長技術」, 4日目「核形成と動力学」, 5日目「材料設計」に関するものであった。初心者から実力者まで種々専門家の意欲的な研究者同志の気楽な話し合いの場であり非常に有意義であった。

米国におけるダイヤモンド、BN研究の現状

超高压カステーション総合研究官 福長 脩

今年7月末コロラド大学において第6回高压力国際会議が開催された。それを機会にあわせて米国各地の高压研究室を訪問し、特にダイヤモンド、BNの合成及び利用に関する現状を視察した。Bridgmanがダイヤモンドの安定域を実験的に追求してから30年、GEがその合成に成功してから20年以上の年月が過ぎ、超硬質材料の超高压力合成や焼結体の応用に新しい展開が丁度始まったところというのが現状である。米国におけるこの種の研究の中心は依然GEにあり、コロラドでも主として焼結体の物性について数件の発表がなされた。これまで、GEにおける研究の中心はSchenectadyのRDCenterにあったが著名なWentorf, Strong 博士等は既にこれから離れ、現在DeVries, Bundy, Dunn博士等が研究を行っている。

とりわけ印象深かったのはBundy博士の超高压に対する変らぬ情熱であった。彼は既に定年退職しているにもかかわらず、特別な処置によって研究を続行し、特にDrickamer Anvilの先端に焼結ダイヤモンドをとりつけることを試み500kbまでの物性測定を行っている。特に最近行われた硫黄の非金属-金属転移に関する詳細な研究には学ぶところが多かった。

ダイヤモンド、BNの合成的研究は既にRD Centerからオハイオ州のSpeciality Materials Dept. に移行しているが不幸にしてこの部門は外部に対しては非公開である。筆者のSchenectady訪問の日程に合わせて、製造部長のBovenkerk氏がSchenectadyに飛来し種々の情報を得ることができた。現在われわれが興味を持っているダイヤモンド結晶粒の粒経及び晶形制御の問題は工業的にも重要なポイントであり、この問題のみに数名の技術者が取り組んでいるとのことであった。残念ながら、Speciality Material Dept. のデータはほとんど公表されておらず、企業上の機密に属する点で討論が中断せざるを得ない場面もあった。

30年近いGEの蓄積に比べると、例えばUCLAのKennedy教授の行っているダイヤモンド合成研究は未だ入口に近い感じを受けた。しかしながら、彼は多年経験を積んだPiston-Cylinder装置を改良し、自ら油圧ゲージをにらみながら実験している姿に迫力を感じた。彼の立脚点はベルト型のような圧縮行程に制限を受ける装置では畢竟圧力及び温度の制御が不可能で、しかもダイヤモンドの取率が低いということにある。いずれにせよ、彼の露骨なまでのGEに対する競走意識にアメリカ社会の一端を觀た気がする。

確かに、GEは既に多量の砥粒の工業生産を行い、しかも最近では高品質のWC合金とダイヤモンド又はBNとの積層焼結体をCompaxという商品名で販売しているし、研究的には不純物を自由に制御した宝石級ダイヤモンドの育成にも成功しているように高い技術水準を持っている。しかしダイヤモンド、BNをとりまく一連の材質の研究課題は依然未解決のまま残されている。その一例は例えば天然のダイヤモンドの生因及びその実験室的確認である。シカゴ大学のNewton及びWyllie教授は地質学者としてこの問題に多大の興味を持っている。特にWyllie教授は50kb以上が安定に発生し、しかも温度圧力制御の容易な装置が導入できれば実験的にこの問題に取り組むたいと筆者に述べていた。今後機会があれば、われわれの高压実験技術と彼のKimberlite (ダイヤモンド母岩) に対する深い学識とを結合する手段はないだろうかと感じた次第である。

また今回各地の研究室を訪問して、ダイヤモンドを耐圧部材とする超高压の発生が完全に定着した感じがあり、特にCarnegie Inst. のBell, Mao 博士による1Mb以上の圧力発生は印象的であった。先年彼らはルビー蛍光線の圧力変化が直線的であると仮定して圧力測定を行ったが、それを更にCu, Mo, Pd, Agなどの圧縮曲線との同時測定を行い、むしろルビーの蛍光線に関する直線近似は圧力をひかえ目に測定していると断定したのは一つの姿を觀る思いがした。総じて彼らは自説に相当な自信を持ち、それを実験結果によって裏付けようと努力している処に activity が保たれているように感じられた。

コロラドにおけるわれわれの発表はベルト装置の改良に関するもので、特に積層ガスケットを用いるフラットベルトのデータはかなりの反響があり、最終日のVodar教授による総括講演でも特に引用されたりした点で初期の目的をほぼ達したように思われた。筆者は10年前に機会があつて、数ヶ月間米国内を旅行し各地の高压研究室を訪問した経験がある。その頃に比べると、我が国の高压実験に関する進展ぶりは急速であり、特殊な部門をのぞけばその設備や予算、技術水準には大きな差は感じられなかった。結局、次の新しい問題を発見し解決していく点においては、その技術的レベルの差が本質的な困難ではなく、問題探求に対する鋭い触角とそれを解決していくチームの問題意識の程度が決定的な要因となるであろう。この見方からすれば、われわれの課題の設定は決して見当違いではなく、しかもかなりのpotentialを持っていることが確認できたのが大きな収穫であった。

磁気的ポーラロンについて

磁性半導体は、一つの物質中に、磁性及び半導体的性質を兼ね具えているという特徴があり、応用上からも大きな注目を浴びてきた。代表的物質としては、希土類のカルコゲナイドやカルコゲンクロマイト等が挙げられるが、磁性体でかつ半導体であれば良いわけで、その数は、かなりになる。これらの物質は、種々の物性が磁気的な性質と密接な関連があり、たんなる半導体や磁性体よりも多彩な様相を示すため、多くの興味を持って調べられている。

磁性半導体では、伝導電子と磁気秩序を荷なう局在スピンの間に、所謂s-f交換相互作用が存在し、その結果、独特な現象が生ずる。また半導体であるため、種々の手段によって伝導電子濃度を、零から縮退領域まで変化させることができる。以下では、伝導帯に存在する電子濃度が非常にわずかな場合に、上述のs-f交換相互作用によって引き起こされるマグネティック（磁気的）ポーラロンの基本的概念、及び概念成立までの屈曲に関し、簡単に述べる。

普通、伝導電子とは、結晶中を動きまわる負の電荷であると考えられる。これを裸の電子と呼ぼう。一方、電子が、格子系と局在スピンの間の他の自由度と相互作用し、その結果、それらをひずませ、自分自身も相互作用のエネルギーを得るべく、自らひずませたひずみに何らかの意味で局在した状態を、ポーラロンという。この場合、電子が動けば、もといいた場所のひずみは解消され、新たに電子がきた場所がひずむ。すなわち、電子は、自分の周囲に、常に何らかのひずみをまといながら運動する。したがって、裸の電子という表現に対して、ポーラロンは、格子系とか磁性系とかのひずみという着物を着た電子といえる。着物を着るから、ポーラロンの質量は、裸の電子よりも必ず重くなり、また種々の性質も、裸の電子とかなり異なってくる。

このようなポーラロンの問題は、イオン結晶中の伝導電子が、クーロン相互作用により格子系の電氣的二重極を分極して生ずる光学的ポーラロンに関して、実験的にも理論的にも研究されている。しかし、ここで述べるマグネティックポーラロンは、s-f交換相互作用が短距離力であるため、当初、やはり短距離力の作用の下に生ずる音響的格子ポーラロンとの類推において考えられていた。音響的ポーラロンは、電子と音響的格子振動との相互作用により生じ、必ずsmall（small）ポーラロンとなり、ポッピング伝導を行う。したがって、同じ短距離力のもとで生ずるマグネティックポーラロンも、ほ

ぼ、一つの格子位置に局在したsmallポーラロンとなり、ポッピング伝導を示すであろうと期待され、一部の人は、そのような観点から実験の解析を行っていた。一例を図1に示そう。これは、EuSeにわずか1%Gdをドーブした場合の抵抗である。常磁性領域（ $T > 8^\circ\text{K}$ ）においては、抵抗は温度の減少と共に増加しており、活性化エネルギーを伴ったポッピングが見られる。一方、 T_c 以下では、抵抗は、逆に、温度の減少と共に減少している。 T_c における異常な抵抗の増加と常磁性領域の伝導をマグネティックポーラロンで説明を試みた人達の論旨は、次のようなものであった。すなわち、 T_c 以下では金属的な伝導を示すので、この領域では自由電子近似が成立していると考えられる。そうすれば、 T_c における抵抗のピークは、自由電子の臨界散乱と考えられよう。しかし、臨界散乱の理論からは、このような指数関数的な増加は期待できない。このことは、自由電子の描像が少なくとも、 T_c 近傍及び T_c 以上では成立していないことを意味する。すなわち、この領域で、マグネティックポーラロンが形成されており、ポッピング伝導が起きているのであろう。

しかし、この考えの正否を判定するには、マグネティ

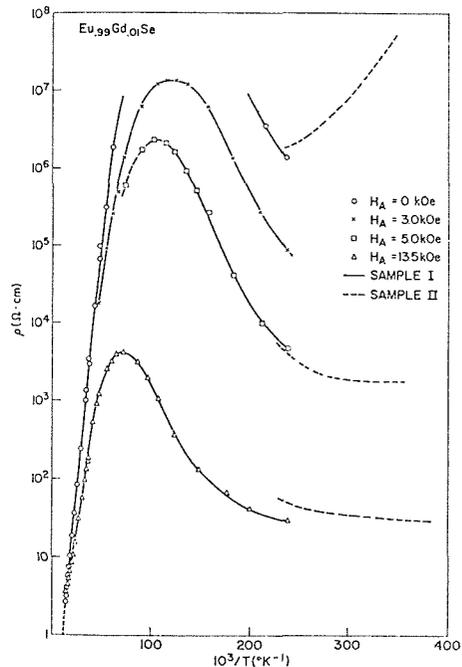


図1 Eu_{0.99}Gd_{0.01}Se (単結晶)の抵抗の磁場及び温度変化

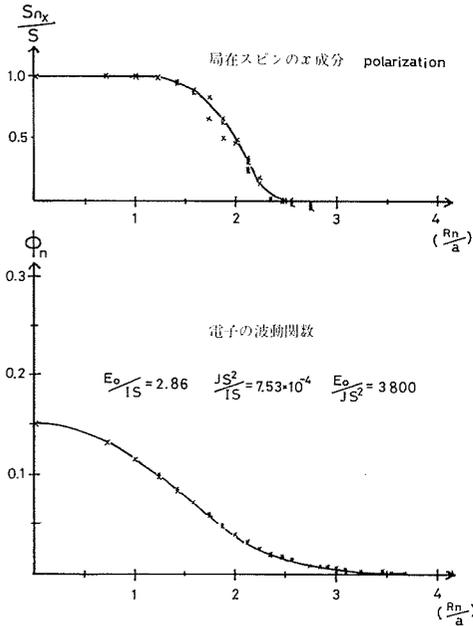


図2 ポーラロン状態における電子の波動関数及び局在スピンの様子

ックポーラロンに対する正しい知識が要求される。その後の研究により、強磁性体中におけるマグネティックポーラロンは、次のような性質を持つことが示された。(1) 強磁性体中のマグネティックポーラロンは、 T_c で帯磁率が発散するため、 T_c 近傍で急激に安定化する。(2) 安定に存在するとしても、スモールポーラロンではなく、ラージ (large) ポーラロンである。(3) ラージポーラロンとなるため、易動度は、活性化エネルギーを伴うポッピング型にはならず、むしろ連続的な運動となる。また、Euのカルコゲナイドでは、ポーラロンが存在するとしても、 T_c のごく近傍である。一方、実験では、 T_c よりもかなり高温からポッピング伝導が起きているわけで、こうして図1の常磁性領域の伝導は、マグネティックポーラロンによるものではないことが結論された。

マグネティックポーラロンは、強磁性体中のみならず、反強磁性体中でも存在し、この場合は、絶対零度でも安定に存在し得る。特に、絶対零度で、局在スピンの場合には、厳密に解ける。この場合に得られた結果の一例を、図2に示そう。これは、電子のバンド幅 E_0 がs-f交換相互作用 IS よりも、大きな場合の例で、磁気構造は、EuTe(MnO型)のf.c.c)のものを用いた。図2の下の方の図は、ポーラロン状態にある電子の波動関数である。横軸は、捕獲中心からの距離で、格子定数を単位に

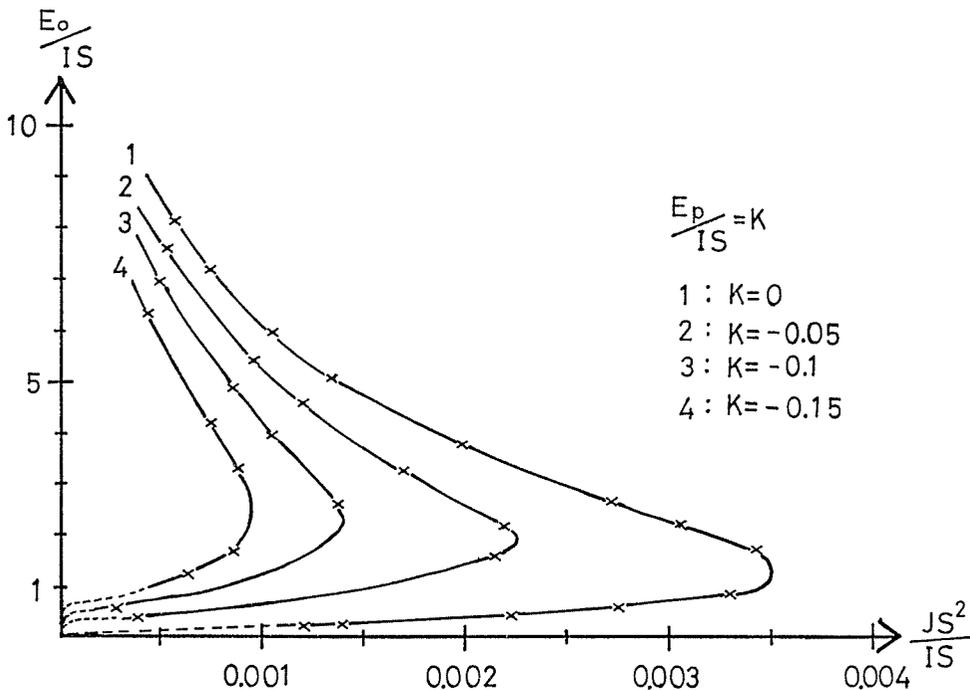


図3 マグネティックポーラロンの等結合エネルギー線。安定領域は $K < 0$ で与えられる。

取った。この図から、ポーラロンは、その広ろがり、数格子定数の範囲に渡るラージポーロンであることがわかる。上の図は、局在スピン系のひずみの様子を示したもので、これが、電子の着ている着物に相当する。電子の存在しないときの局在スピンは、Zあるいは-Z方向を向いているとした。図は、ポーラロン内部の局在スピンは、X方向に、ほとんど強磁性的にそろっていることを示している。この例では、ポーラロン内部に存在する磁性原子は、百個のオーダーとなり、したがって、1個の電子により、反強磁性体中に $\sim 100 \times S$ の強磁性的なスピンモーメントが誘起されている。パラメーターを変えると、勿論、多少の変化はあるが、上述のf.c.c.磁気構造では、安定なポーロンはラージポーロンであり、ポーロン内部の局在スピンは、ほとんど強磁性的にそろっていることが示される。

このように、マグネティックポーロンは、音響的格子ポーロンと、かなり異なっている。では、どうして、音響的格子ポーロンからの類推は、誤った結論に導いたのであろうか？。その原因は、大別して二つある。第一は、格子ポーロンの場合は、格子の変位に対して、線型近似が使えたのに対し、局在スピン系には、線型近似が使えず、非線型効果、あるいは飽和効果が重要となる。すなわち、マグネティックポーロンの場合、電子の感じるポテンシャルには、ISという最大値が存在し、この飽和効果のために、マグネティックポーロンは、特殊の場合を除き、一般には、ラージポーロンとなる。第二は、s-f交換相互作用は、伝導電子のスピンと局在スピン間の相互作用のため、伝導電子のスピン量子効果が重要になるという点にある。この量子効果は、狭い

バンド幅の極限で著しく、伝導電子のスピンは、局在スピンの方向に、ほとんど完全にそろってしまう。そのため、この領域では、ポーロン形成の駆動力は、最早、s-f交換相互作用ではなく、電子のトランスファー（並進運動の）エネルギーとなる。したがって、狭いバンド幅の極限では、マグネティックポーロンは、一般に不安定となる。一方、音響的格子ポーロンは、狭いバンド幅の極限では、必ず安定となり、安定条件にも両者の間に、大きな違いが見られる。

図3は、上述のf.c.c.型の磁気構造の場合のマグネティックポーロンの安定条件である。 $E_0/IS > 1$ では、定性的に、 $(IS/cE_0)^{3/5} > (\frac{5}{3}) (3JS^2/IS)^{2/5}$ の領域で、また $E_0/IS < 1$ では、 $E_0/JS^2 > 5^{2.5} C_1 C_2^{0.5}$ の領域で、ポーロンは安定に存在することが示されている。 $(J = \sum_i J_{ij}, J_{ij}$ は、局在スピン間の交換相互作用)さて、最後に、実験に関して簡単に述べよう。反強磁性体における例として、ドーピングしたEuTeや、 $Gd_{3-x}V_xS_4$ (V:空格子)等の例が挙げられる。しかし、これらは、何らかの結晶の不完全性に伝導電子が捕獲された捕獲型マグネティックポーロンに近い状態と思われる。これらの例においても、反強磁性体中に、強磁性的な磁区が存在し、その大きさも、前述の計算結果と良く一致している。また、伝導現象に関して、異常な振舞が見られる。しかし、純粋な自縄自縛型のマグネティックポーロンを得るためには、欠陥のごく少ない高純度な試料が是非とも必要であり、その意味では、自縄自縛マグネティックポーロンに関しては、試料作成を含めて、これからの課題であろう。

一 特 許 一

高密度等方性黒鉛素材及び易黒鉛化性炭素の製造法

発明者 神田久生, 加茂陸和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
 公告番号 51-29723 51. 8. 27
 特許番号 第858401号 52. 5. 16

概要

この発明は、原子炉用黒鉛材料として用いる放射線損傷の少ない高密度の等方性黒鉛素材の製造法に関する。

近年、原子炉用黒鉛材料として放射線の重照射を受けてもその弾性率、熱膨張率、熱伝導率及び電気伝導率などの諸性質が変化しないものが要望されている。

この発明は、加熱処理することにより易黒鉛化性炭素となる性質を持つ石油ピッチ、石炭ピッチをベンゼン、

クロロホルム等の有機溶媒で抽出せしめ、その不溶分に高沸点の有機化合物を加え、不活性ガス雰囲気において350-600℃の温度で加熱処理することにより1-10μmの光学的異方性粒子の集合体である易黒鉛化性炭素を得る。次にこの易黒鉛化性炭素を粉砕、加圧、成形後、不活性ガス雰囲気にて2,000℃以上の温度で加熱処理することにより高密度等方性黒鉛素材を得るものである。

この方法によれば、得られる素材の結晶格子定数Coが6.77Å以下で、しかも数μmの光学的異方性粒子がランダムに集合しているため熱膨張等に方向性がなく、更にカサ比重についても1.8g/cm³以上である。

— 外部発表 —

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
LaB ₆ と二, 三の金属硼化物単結晶の育成	田中 高穂・坂内 英典 河合 七雄	セラミックス 11 12 1083 (1976)
Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride	木島 弋倫・白崎 信一	J. Chem. Phys. 65 7 2668 (1976)
Infrared Studies of Se-Base Polynary Chalcogenide Glasses (II) : Y _x Z _x Se _{100-2x} (Y=Ge, As Z=As, Te)	大坂 俊明	J. Non-Cryst. Solid. 22 1 89 (1976)
The Mirror Surface of Stainless Steel Prepared by a Colloid Chemical Reaction	山口 成人	J. Colloid Interface Sci. 57 1 187 (1976)
Structural Study of the Sunlight Absorber	山口 成人	J. Electrochem. Soc. 123 10 1586 (1976)
A High Resolution Lattice Image of Nb ₁₂ O ₂₉ by Means of a High Voltage Electron Microscope Newly Constructed	堀内 繁雄・松井 良夫 坂東 義雄	Japan. J. Appl. Phys. 15 12 2483 (1976)
窒化珪素の加圧焼結助剤としてのZrO ₂	猪股 吉三・長谷川 安利 松山 辰夫・矢島 祥行	窯業協会誌 84 12 600 (1976)
Mössbauer Effect of ⁵⁷ Fe-Doped Silicon Nitride	山村 博・木島 弋倫 白崎 信一・猪股 吉三	J. Mat. Sci. 11 1754 (1976)
Die Kristallstruktur von Yb ₂ Fe ₃ O ₇	鈴木 弘茂 加藤 克夫・川田 功 君塚 昇・進藤 勇	Z. Kristallogr. 143 278 (1976)
Crystal Growth and Chemical Bonds in Lanthanum Hexaborides and Related Compounds	桂 敬 河合 七雄・田中 高穂 村中 重利・青野 正和	U. S. - Japan Seminar of Basic Science of Ceramics 135 (1976)
Chemical Transport of Non-Stoichiometric TiS ₂	大島 忠平 佐伯 昌宣	J. Cryst. Growth 36 77 (1976)
The Growth of Single Crystals of NbO by Chemical Transport Reactions	小玉 博志・小松 啓	J. Cryst. Growth 36 1 121 (1976)
LaB ₆ の熱電子放射特性	大島 忠平・河合 七雄	真空 20 1 46 (1976)
De Haas-Van Alphen Effect and Fermi Surface of LaB ₆	石沢 芳夫・田中 高穂 坂内 英典・河合七雄	J. Phys. Soc. Japan 42 1 112 (1977)
Preparation of Alumina Supported Palladium-Platinum Catalyst	山口 成人	Platinum Met. Rev. 21 1 25 (1977)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
多結晶, 単結晶スピネル 2 MgO・TiO ₂ の酸素拡散	白崎 信一・進藤 勇 羽田 肇・田賀井秀夫 林 応 極	窯 業 協 会	5月9日
超高压電子顕微鏡のガラスへの応用	板東 義雄・磯部 光正	窯 業 協 会 会 会	5月9日
焼結における表面拡散定数の一考察	守吉 佑介・小松 和蔵	窯 業 協 会 会 会	5月10日
窒化けい素	木島 弋倫	窯 業 協 会 会 会	5月10日
無定形シリカ球の調製と配列	下平高次郎・若桑 睦夫	窯 業 協 会 会 会	5月10日
MgV ₂ O ₄ -Mg ₂ VO ₄ 多固溶体における陽イオン分布	大島 弘蔵・白崎 信一 山村 博	窯 業 協 会 会 会	5月10日
転移点以下の温度でのBi ₂ WO ₆ 単結晶育成	村松 国孝・渡辺 昭輝	窯 業 協 会 会 会	5月11日
粒成長機構	後藤 優 池上 隆康・堤 正幸	窯 業 協 会 会 会	5月11日
CaTiO ₃ -CaFeO _{2.5} 系におけるペロブスカイト新相の生成	松田 伸一 山村 博・白崎 信一	窯 業 協 会 会 会	5月11日
超高压電子顕微鏡による無機化合物の結晶格子像	大島 弘蔵 松井 良夫・堀内 繁雄 板東 義雄・坂口 幸助	日本電子顕微鏡学会	5月12日
超高压高分解能電子顕微鏡による結晶格子像の特徴	関川 喜三 堀内 繁雄・板東 義雄 松井 良夫・関川 喜三 坂口 幸助	日本電子顕微鏡学会	5月12日

電子ビーム機器のための高安度単結晶LaB ₆ 熱陰極	志水 隆一・新池 巧 河合 七雄・田中 高穂	14th Symposium on Electron, Ion and Photon Beam Technology	5月25日
β アルミナの高分解能格子像	堀内 繁雄・松井 良夫	日本 鋳物学会	6月2日
マッキーノ鋳の真空蒸着法による合成	関川 喜三 中沢 弘基・野崎 浩司	日本 鋳物学会	6月2日
ビジオン輝石中の普通輝石融液相の加熱変化	坂口 幸助	日本 鋳物学会	6月2日
パイロファナイト (MnTiO ₃) のフラックス育成	中沢 弘基	日本 鋳物学会	6月2日
リン酸三カルシウムの湿式処理による組成・構造変化	大塚 芳郎・藤木 良規	日本 鋳物学会	6月2日
hBNの格子欠陥による光吸収と発光	門間 英毅・上野 精一	石膏石灰学会	6月16日
LaB ₆ の表面状態の光電子分光による研究	堤 正幸・金沢 孝文	物性研短期研究会	7月4日
金属硼化物	江良 皓・葛葉 隆	高難度ビーム技術に 関する総合研究	7月14日
無機材料, 触媒担体及び研磨材としてのアルミナ	青野 正和・大島 忠平	物質探索研究会	7月15日
	石沢 芳夫	新しい材料・未来の 物質シンポジウム	7月16日
	山口 成人		

★ M E M O ★

運 営 会 議

7月18日, 第66回運営会議が「再編成研究グループの研究課題, 長期計画案の策定及び昭和53年度概算要求についての議題で開催された。

研 究 会

結晶成長研究会 (第12回), 7月7日, 「最近の磁性研究について」の議題で, 東京大学物性研究所の近角聡信教授を招いて講演が行われた。

結合状態研究会 (第8回), 7月7日, 「YFe₂O₄の中性子回折について」の議題で開催され, 討論が行われた。

シリカ研究会 (第10回), 7月14日, 「トリジマイトについて」の議題で開催され, 討論が行われた。

硼化ランタン研究会 (第9回), 7月26日, 「硼化ランタンの表面について」の議題で開催され, 討論が行われた。

結合状態研究会 (第9回), 7月27日, 「YFe₂O₄の物性について」の議題で開催され, 討論が行われた。

高圧力研究会 (第15回), 8月12日, 「高圧下の相関係」の議題で, 南アフリカ共和国物理研究所の高圧部長 Dr. J. B. Clark を招いて講演が行われた。

海 外 出 張

第9研究グループ総合研究官下平高次郎は, 第4回国

際焼結円卓会議出席及び西ドイツにおける無機材質に関する研究状況調査のため昭和52年9月3日から20日までユーゴスラビア及び西ドイツへ出張した。

来 訪

7月27日, 崔 亨燮^{崔 亨燮}韓国科学技術処長官が来訪して所内を見学した。

最近の出版物

無機材質研究所研究報告書 第11号
—酸化マグネシウムに関する研究—

無機材質研究所研究報告書 第12号
—複合ビスマス硫化物に関する研究—

無機材質研究所研究報告書 第13号
—窒化けい素に関する研究—

無機材質研究所研究報告書 第14号
—酸化けい素に関する研究—

無機材質研究所研究論文集 第4集

無機材質研究所年報 昭和51年度

発行日 昭和52年10月1日 第47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 茨城県新治郡桜村大字倉掛
電 話 0298-51-3351