

無機材研 ニュース

第134号

平成4年7月

化学結合から見たセラミックスの機能

第10研究グループ主任研究官 田中 順三

1. セラミックスの素機能—粒界—

材料をどんどんマイクロ化していくと、その構造面からは原子配列にまでさかのぼることができる。原子配列という見方からすると、異種材料を共通な基盤から眺めることができ、確かに異種材料間に共通なアプローチが見えてくる。しかし、それは主として構造や組成に関するものであり、あまりマイクロ化してしまうと、材料としての特性、すなわち機能が失われてしまうことになる。

したがって、材料のもつマクロな機能をその発現領域にまでさかのぼって追求すると、その機能を引き起こすものになっている最小単位の領域に到達すると予想される。このような極限領域の機能を”素機能”と定義することができる。素機能はミクロスコピックとマクロスコピックの中間、すなわち”メゾスコピック領域”に位置づけられる。

セラミックスは、誘電体、圧電体、磁性体、あるいはイオンや電子の伝導体材料として幅広く利用されている。こういった機能性セラミックスの多くは小さな結晶粒の集まりであるため、その特性は結晶粒の性質と、粒子間境界—粒界—の性質の和になっている。素機能の視点からすると、粒界の特性・機能はセラミックス全体の機能の素機能になっているといえる。

表1 粒界利用セラミックスの例

材 料	組 成	デ バ イ ス
酸 化 亜 鉛	ZnO	バリスタ、湿度センサ
チタン酸バリウム	BaTiO ₃	PTCRサーミスタ
チタン酸ストロンチウム	SrTiO ₃	バリスタ、コンデンサ
マンガン亜鉛フェライト	Mn-Zn-Fe-O	磁気センサ
炭 化 珪 素	SiC	バリスタ、基板
超 伝 導	A-Cu-O	粒界ジョセフソン素子

特に、センサやバリスタといった「粒界制御型セラミックス」では粒界の性質を積極的に利用していて、さまざまな用途に使われている。表1に、現在実用化されたり開発されつつある粒界利用材料の例を示す。本稿では、素機能の視点に基づいた電子セラミックスの粒界研究について紹介する。

2. ナノ領域の化学結合状態

2.1. 酸化還元粒界

セラミックスは、実用的には単体で用いられることはむしろ少なく、いろいろな第2成分を添加して用いられている。表1に示した材料の場合、多いもので6~7種類の第2成分が添加されている。第2成分を添加すると、粒界近傍に特異な組成分布が形成され、粒界の特性が大きく変化する。この粒界(ナノ領域)の化学組成や結合状態をオージェ電子分光法(μ AES)を用いて調べた。写真に測定装置を示す。

図1にビスマス添加したZnOバリスタの粒界の

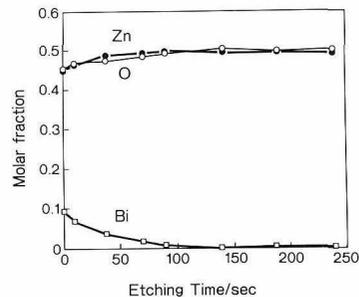


図1 酸化亜鉛バリスタの粒界の組成分布

μ AESのディプスプロファイル(アルゴンイオンエッチ)から得られた結果。Bi偏析層の厚さは、イオンエッチングの速度から3nm程度と見積もられる。

組成分布を示す²⁾。添加物であるBiは粒界に高濃度に偏析している。それに対して、主成分であるZnとOは粒界の近くで減少している。この図の特徴は、粒界の陽イオンの濃度 (ZnとBiの和) が陰イオン (酸素) 濃度よりも大きい点である。したがって、図1の結果から粒界は還元されていると考えられる。実際、多くの粒界について酸素とビスマスの量をプロットすると、図2のようになり、ビスマスが増え

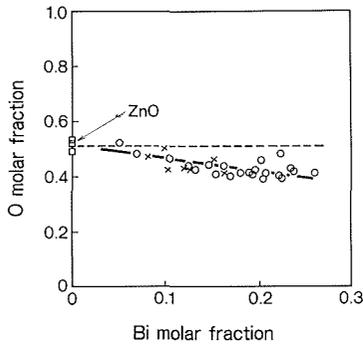


図2 酸化亜鉛粒界の酸素とビスマスの関係

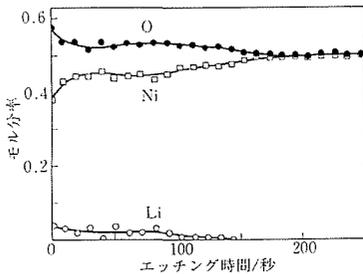


図3 酸化ニッケルの粒界の組成分布

ると酸素が減少することがわかる。ビスマスを添加していないZnOについては、粒界の陽イオンと陰イオンの濃度は等しく、粒界は還元されていない。したがって、ZnOの粒界はビスマスによって酸化還元状態が変化すると考えられる。

一方、図3にリチウムを添加したNiOセラミックスの粒界の組成分布を示す²⁾。図のように、NiOでは酸素が粒界で増加し、陽イオンの濃度 (Niと偏析したLiの和) より大きくなってきている。したがって、NiOの粒界は、ZnOとは逆に酸化されていると考えられる。

このように、ホスト (ZnO、NiO) とゲスト (添加物: Bi₂O₃、Li₂O) の組み合わせによって粒界は還元されたり、酸化されたりする。酸化物では、酸素の欠損/過剰量は電気特性に大きく影響するから、粒界の酸化還元状態を制御することが、粒界の素機能、さらには材料全体の特性を制御するのに非常に重要であるといえる。

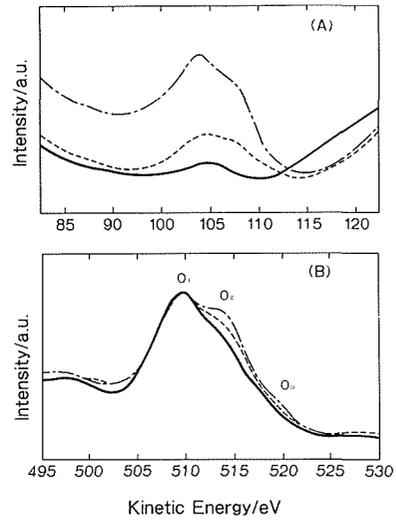


図4 酸化亜鉛バリスタの粒界のオージェ電子スペクトル

A: ビスマス [NVV], B: 酸素 [KL_{2,3}L_{2,3}]. 2つの図で同じ線種は測定した場所が同じ。Bのスペクトルはピーク値で規格化されている。

2.2. 粒界の分子軌道

ZnOの粒界で観測されたビスマスと酸素のオージェ電子スペクトルを図4に示す。図Aのように、ビスマス偏析量は粒界によって変化し、それとともに酸素のスペクトル (KL_{2,3}L_{2,3}遷移) の形が変化する (図4B)。特に、ショルダーとして観測されるO II、O IIIピークがビスマス偏析量とともに成長するのが特徴になっている。KL_{2,3}L_{2,3}遷移は酸素の最外殻軌道 (L_{2,3}=2p軌道) が関係しているので、図Bのスペクトル変化は、粒界の酸素-金属間の結合状態がビスマスの偏析によって変化することを意味している。

ZnOバリスタでは、非線形な電流電圧特性はBi₂O₃を添加すると簡単に得られるが、Bi₂O₃がないとなかなか得られない。このことを考慮すると、図4から、バリスタ特性が粒界の結合状態に関係していることがわかる。

では、図4Bの酸素のスペクトル変化は具体的には何を意味するのだろうか? その解答は、分子軌道法によって得られる³⁾。ZnOの結晶格子 (図5) に分子軌道法 (DV-X α 法) を適用すると、エネルギー準位として図6が得られる。このエネルギー準位のうちで、最高被占分子軌道 (HOMO) は図7のようになっている。図のようにHOMOは部分的に反結合性軌道を持っている。さらに、分子軌道計算の結果を用いてオージェ電子スペクトルを計算すると図8のようになる。図4Bと図8を比較すると、計算に用い

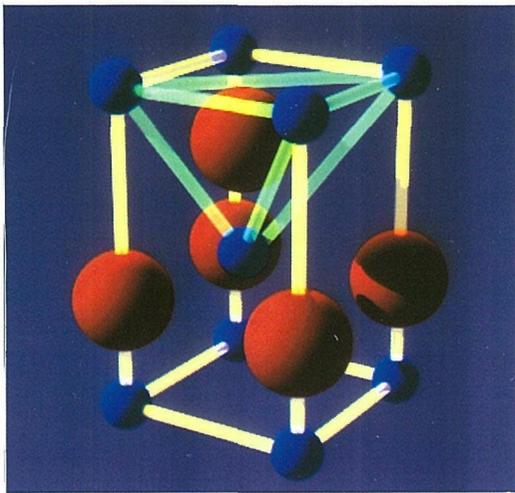


図5 酸化亜鉛の結晶格子
赤い球が酸素、青い球が亜鉛。緑色のクラスタイオン (OZn₄⁶⁺) について分子軌道法を適用した。

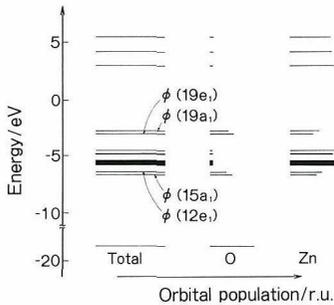


図6 OZn₄⁶⁺クラスタのエネルギー準位
バンドギャップの中心がエネルギーのゼロ点にしてある。バーの長さは部分状態密度に比例する。

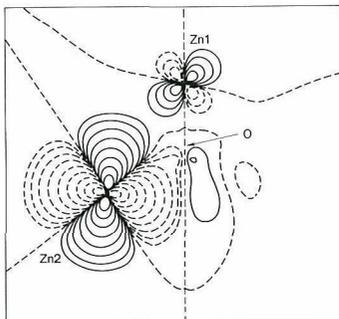


図7 最高被占分子軌道
Zn1と酸素は反結合性軌道、Zn2と酸素は結合性軌道を作っている。

たクラスタイオンが比較的単純であるにもかかわらず、実験値と計算値はよく合っていることがわかる。

簡単のため、図6の分子軌道 $\phi(12e_1)$ と $\phi(15a_1)$ を $\phi(E_L)$ とし、 $\phi(19A_1)$ と $\phi(19e_1)$ を $\phi(E_U)$ とする。そうすると、図4Bの各ピークに関係してい

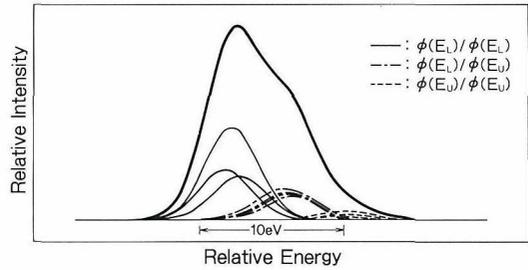


図8 計算で得られたオージェ電子スペクトル
酸素の部分状態密度のSelf-Convolutionから得られる。各エネルギー準位の幅を3eVとした。

る分子軌道は、OIピークでは $\phi(E_L)$ だけ、OIIピークでは $\phi(E_L)$ と $\phi(E_U)$ の両方、OIIIピークでは $\phi(E_U)$ だけ、ということになる(図8参照)。したがって、OII、OIIIピークが大きくなるということは、 $\phi(E_U)$ の酸素の部分状態密度が大きくなることに対応している。つまり、粒界に偏析するピスマス量が多くなると、HOMOに属している電子の空間分布が変化する—具体的には、電子は酸素の方に多く存在するようになり、逆に金属の方には少ししか存在しなくなる—ことを意味している。

フロンティア電子論によれば、有機化合物の熱反応はHOMOによって、また光反応はLUMO(最低空分子軌道)によって決まる。現在、粒界の反応にHOMO、LUMOがどのように効いているかは明かではない。しかし、ピスマスによって酸化亜鉛粒界のHOMOが変化し、それにもなって粒界準位が安定化されることを考えると、軌道の結合・反結合性、電子の分布が粒界の反応に大きく関与していることは想像に難くない。今後、分子・原子の立場から粒界の機能性を考えようとするHOMOとかLUMO



写真 ナノ遷移領域解析装置

マイクロオージェ電子分光、X線光電子分光、トンネル分光法を複合化した装置。 μ AESは、超高真空(10⁻¹⁰ mbar)、高エネルギー分解能(0.01%)の性能を有する。

といった電子軌道を考慮することがますます重要になると予想される。

3. まとめ

粒の状態は複雑で、個々の粒界をみても構造や性質が微妙に異なっている。したがって、系全体の性質を理解するのに、マクロ領域の測定だけでも不十分であるし、逆にマイクロ領域の測定だけでも不十分である。このため、粒界を一面から評価するのではなく、いろいろな方法を用いて複合的に評価していくことが必要とされる。実際、ここで述べたAES以外にも、XPS、STS、EBIC、ICTS^{4,9)}などを用いた研究が進みつつあり、セラミックスの機能性—素機能に関する基礎データが集積されつつある。そのような実験と理論的な研究の結果として、将来、セラミックスの材料設計が可能になることを期待したい。

引用文献

- 1) 菱田俊一、羽田 肇、田中順三：機能性セラミックスの粒界とマイクロ機能、応用物理、59[3]

301-309、1990

- 2) J. TANAKA, H. HANEDA, S. HISHITA, et al.: Scanning Auger Microprobe Investigation of Grain Boundary Segregation in some Electroceramics, J. Phys. C, 51 (1990) 1055-1060
- 3) S. TANAKA, C. AKITA, J. TANAKA, et al.: Chemical State Analysis of Grain Boundaries in ZnO Varistors by Auger Electron Spectroscopy, J. Solid State Chem., 投稿中
- 4) 田中順三、田中 滋：セラミックス粒界の分光学的評価、センサー技術、11 (1991) 49
- 5) S. TANAKA, C. AKITA, J. TANAKA, et al.: Grain Boundary Interfacial States in BeO-doped SiC Ceramics-Photo Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy, J. Appl. Phys., 印刷中

LiNbO₃の不定比と欠陥構造

第13研究グループ主任研究官 井 伊 伸 夫
 北 村 健 二

1. はじめに

LiNbO₃ (LN) は、強誘電体の1つで、その優れた圧電特性、電気光学特性、非線形光学特性のため、古くから研究が行なわれてきた。現在、表面弾性波素子として広く実用化されており、また、光導波路化した光学素子としても応用され、様々な素子の開発研究が盛んに行なわれている。このように応用に向け多くの研究が行なわれてきたにもかかわらず、この化合物についての結晶化学的な研究は少なく、Li/Nb比に関する不定比の機構、MgOなどの添加による特性向上の理由などについては、今だ不明な点が多い。

図1はLiNbO₃の相図である¹⁾。Li₂O : Nb₂O₅ = 50 : 50のいわゆる「化学量論 (ストイキオメトリック

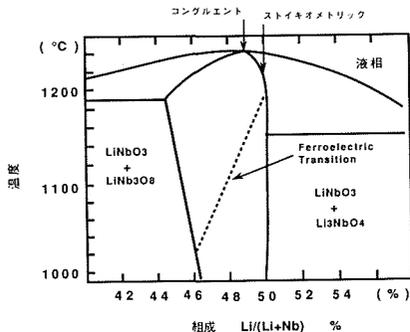


図1 LiNbO₃の相図¹⁾

組成」からNb過剰側に固溶域が広がっており、コングルエント (一致溶融) 組成は、化学量論組成と異なって少しNb成分過剰側によっていることがわかる。Nbが過剰になった場合、LiとNbでは+1、+5と価数が異なるため、空孔など何らかの欠陥が生じるはずである。この欠陥は、高温で結晶中に生じる欠陥や不純物によって生じる欠陥と異なり、組成の関数として必然的にはいる欠陥であり、LNの場合、その量は他の欠陥に比べて圧倒的に多い。

LNの単結晶育成によく使われているチョクラルスキー法 (回転引き上げ法) では、結晶の固化が進むにつれ融液の組成が変化しないように、このコングルエント組成を選んで育成が行なわれている。コングルエント組成LNには構造欠陥が相当量含まれ、

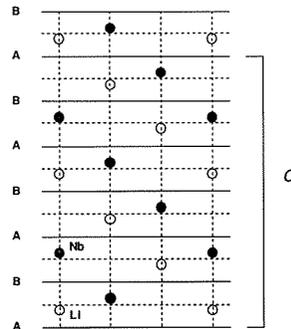


図2 LiNbO₃の構造 (A、Bは酸素層)

光学特性やデバイス作成において現われる様々な問題と欠陥濃度が密接に関係している。これらの問題を解決する上にも、欠陥の濃度を制御した結晶の育成という課題に関連し、基本となる欠陥構造そのものの解明がLNの理解に重要であった。

2. LNの構造と欠陥モデル

LNの構造は図2に示すとおりである。空間群は、三方晶系 $R3c$ で、酸素の積み重なりは、A B A B A B・・・、陽イオン層の積み重なりは、A B C A B C・・・となっており、対称中心を持たない。陽イオンが1種類の時は、 α -アルミナ構造であり、陽イオンが1層ごとに異なる時は、イルメナイト構造になる。キュリー温度(1200°C位)以上でLNは、高温型になるが、これは、Nbが2つの酸素層の真ん中に移動しLiが酸素層の中に入った、対称中心をもつ構造である。実はこの構造は、炭酸カルシウム構造であり、ペロプスカイト構造が歪んだものであると理解できる。つまりこれらは、 ABO_3 の化学式を持つペロプスカイト類縁化合物として理解できる³⁾。

それはともかく、この基本構造に、何らかの欠陥が入り、Nb過剰になるわけである。このLNの欠陥構造については、これまでいくつかのモデルが提唱されている。主なものは、

- (1) $[Li1-2x][Nb]O3-x$ 「酸素欠陥モデル」
- (2) $[Li1-5x\Box4xNb_x][Nb]O3$ 「Liサイト空孔モデル」
- (3) $[Li1-5xNb5x][Nb1-4x\Box4x]$ 「Nbサイト空孔モデル」

の3つである(ここで \Box は空孔)。モデル(2)、(3)はあわせて「陽イオン置換モデル」と呼ばれている。すでにNb過剰になるほど、密度が増大することが知られているが、Nb過剰量を変化させた単結晶を用いた

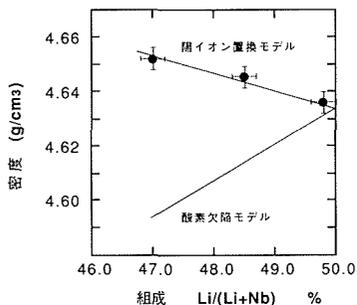


図3 LiNbO₃の実測密度とモデルの理論値

我々の測定でも確認できた。図3に各モデルについての予想値(実線)と、測定値(●)を示した。(1)の「酸素欠陥モデル」は不定比が大きくなるにつれて密度が減少していくので、正しいモデルとはいえない。(2)、(3)の「陽イオン置換モデル」は逆に密度

が上昇するので、結局この2つのモデルのうち的一方が正しいモデルであろうと思われる。両者とも、単位格子あたりの分子量が全く同じなので、同じ組成では同じ密度を示す。異なる点は、空孔がLiサイトにあるのか、Nbサイトにあるのかのみの違いとなる。

「Liサイト空孔モデル」は、フランスのLernerら³⁾によって提唱されたモデルで、「Nbサイト空孔モデル」は、ベル研(アメリカ)のPetersonら⁴⁾によって提案され、同じくベル研のAbrahamsら⁵⁾によって支持されているモデルである。このベル研のモデルが現在の定説となっている。しかし、無機材研において行なわれた拡散の実験によると、Nbサイトに空孔のないモデルの方が実験事実を良く説明できることから、この定説に疑問が生じてきた。また最近のコンピュータシミュレーションによる結晶エネルギー計算では、欠陥の相互作用を考えにいない場合、Lernerらの「Liサイト空孔モデル」の方がずっとエネルギー的に安定であることが示されている⁶⁾。

3. LNの構造解析

我々は、これらの欠陥構造を明らかにし、ドーピングなどの効果、光損傷などについて理解を深める目的のため研究を行なった。まず、化学量論比に近い組成、congurent組成、congurent組成よりもっとNb過剰な組成の(即ち不定比性の大きい組成)LNの単結晶を育成し、光学的な研究に加え、結晶構造の研究試料とした⁷⁾。サンプルは、

- (1) 定比のもの: ST

$Li_2O : Nb_2O_5 = 50.0 : 50.0$

- (2) congurent組成のもの: CG

$Li_2O : Nb_2O_5 = 48.5 : 51.5$

- (3) 高不定比組成のもの: HN

$Li_2O : Nb_2O_5 = 47.0 : 53.0$

の3種類であった。構造解析は、単結晶X線構造解析と粉末中性子回折を併用して行なった。これらの組成について、2つのモデルによる化学式とサイト

表1 2つの「陽イオン置換モデル」の理論値

Li/(Li+Nb)	試料	理論式	
		「Liサイト空孔モデル」	「Nbサイト空孔モデル」
0.500	—	$[Li_1.0][Nb_1.0]O_3$	$[Li_1.0][Nb_1.0]O_3$
0.498	ST	$[Li_0.994Nb_0.001\Box_0.001][Nb]O_3$	$[Li_0.994Nb_0.006][Nb_0.996\Box_0.004]O_3$
0.485	CG	$[Li_0.951Nb_0.009\Box_0.039][Nb]O_3$	$[Li_0.951Nb_0.049][Nb_0.951\Box_0.039]O_3$
0.470	HN	$[Li_0.904Nb_0.092\Box_0.077][Nb]O_3$	$[Li_0.904Nb_0.096][Nb_0.923\Box_0.077]O_3$

□: 空孔

の占有率を表1に示している。

X線データの解析の条件(消衰効果、非調和熱振動、最小二乗法での重みなど)が、占有率に影響

表2 解析結果（化学式）とモデルの理論値

試料	化学式	
	理論式 (Liサイト空孔モデル)	解析結果
ST	$Li_{0.994}Nb_{0.0013}NbO_3$	$Li_{0.996(3)}Nb_{0.005(2)}Nb_{0.999(3)}O_3$
CG	$Li_{0.951}Nb_{0.0098}NbO_3$	$Li_{0.934(4)}Nb_{0.008(2)}Nb_{0.984(4)}O_3$
HN	$Li_{0.904}Nb_{0.0192}NbO_3$	$Li_{0.891(4)}Nb_{0.013(2)}Nb_{0.992(4)}O_3$

を及ぼすため、化学量論組成に近い組成の試料STで、LiとNbサイトの占有率が正しく求められるように解析条件の検討を行ない、同じ解析条件で、欠陥を多く含む他の試料CG、HNの解析を行った。その結果、不定比な試料CG、HNともNbサイトにほとんど空孔が見いだされず、また、Nb成分が増加しても占有率は変化しないことがわかった。得られた化学式は、表2に示した。最終的なwR値は、1%程度までさがった。これらの結果は、定説とは異なり、Nbサイトに空孔のないモデルすなわち「Liサイト空孔モデル」を支持している。

X線の場合、電子密度との相互作用であるから、結晶中のイオンの価数が結果に影響を及ぼすと考えられる。しかしこれを求めることはできない。一方、原子核と直接相互作用する中性子回折は電子数、価数とは無関係であるし、中性子に対するLiとNbの、質量吸収係数の差はX線ほどではないため、Liに関する情報もX線に比べ確度の高いものが得られるといえる。また、粉末法では、消衰効果がほとんどないという利点もあり、情報量が少ないとはいえX線の解析結果を確認するのに充分有効と考えられる。この観点から、第4研究グループの泉博士に粉末中性子線回折のリートベルト解析をお願いした。それぞれの試料について、「陽イオン置換モデル」の2つのモデルを仮定しリートベルト解析を行なった。いずれの場合も、Nbサイトに空孔のない「Liサイト空孔モデル」の方が有意に低いR値を示した。また、ベルト研のモデルでは、Liサイトの温度因子が負になるなど異常な結果となり、X線解析の結果を裏付けた。

このようにして、これまで、定説として信じられていたモデルに代わり、新たに「Liサイト空孔モデル」をLNの欠陥モデルとして提案することができ

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2863	Solvent Extraction Separation of Alkaline Earth Metal Ions with Thenoylri-fluoroacetone and Trioctylphosphine Oxide in Carbon Tetrachloride	小松 優・矢島 祥行 藤木 良規・佐々木高義 道上 勇一	Solvent Extraction and Ion Exchange 9, 3, 471~479, 1991

た⁸⁾。

今回、より精度の高い結晶構造解析を目的とし、また物性と組成の関係を調べるために任意のLi/Nb比をもったLN固溶体単結晶を合成したわけであるが、このようなやり方は、合成、構造、物性の3つを組みあわせた、まさに無機材研的なやり方と言えるかもしれない。我々が明らかにしてきた欠陥モデルと従来のモデルでは、空孔のサイトが異なるだけではなく、Liサイトを占める過剰なNbイオンの濃度が著しく異なる。このことは、第三成分の添加による空孔の数の変化などを理解する上で、どちらのモデルをとるかで大きな違いとなって現われる。今回の欠陥モデルを提唱することにより、欠陥と物性との関係などに関し、より正しい理解ができると期待している。

尚、本研究は科学技術庁振興調整費「レアメタルの高純度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究」の一環として遂行されてきたことを付記しておく。

4. 参考文献

- 1) J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso, and P.M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.*, 42, 1846 (1971)
- 2) 近 桂一郎, 固体物理16, 199 (1981).
- 3) P. Lerner, C. Legras, and J.P. Dumas, *J. Cryst. Growth*, 3/4, 231 (1968).
- 3) G.E. Peterson, and A. Carnevale, *J. Chem. Phys.* 56, 4848 (1972).
- 5) S.C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B*42, 61 (1986).
- 6) H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow and O.F. Schirmer, *Phys. Rev. B*, 40, 11909 (1989).
- 7) K. Kitamura, T. Hayashi, H. Haneda, N. Iyi, and S. Kimura, to be published in *J. Crystalline Growth*.
- 8) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, H. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, to be published in *J. Solid State Chemistry*.

2864	Hydrothermal synthesis of beidellite from aluminosilicate glass by varying water/solid ratio	山田 裕久・中沢 弘基 吉岡 克昭	Mineralogical Journal 15., 7, 300, 1991
2865	極微小領域の分析	板東 義雄	セラミックス 26, 10, 1123~1124, 1991
2866	セラミックス粒界の分光学的評価	田中 順三・田中 滋	センサ技術 11, 12, 49, 1991
2867	Preparation of silicon oxynitride glass fibers by ammonolysis of silica gels	関根 正裕・片山 真吾 三友 護	Journal of Non-Crystalline Solids 134, 119, 1191
2868	Galvanomagnetic Properties of Ta ₃ S ₂ , Ta ₂ S and Ta ₆ S	野崎 浩司・和田 弘昭 竹川 俊二	Journal of Physical Society of Japan 60, 10, 3510, 1991
2869	マンガン亜鉛フェライトセラミックス粒界のオージェ電子分光	秋田 千芳・田中 順三 藤本 正文・羽田 肇 西川 治光・門間 英毅	分析化学 40, 11, 867, 1991
2870	水酸アパタイトを用いたトリエチレンガスの酸化的接触分解	井藤 浩志・市川 竹男 一ノ瀬 威・相沢 俊 大島 忠平	日本化学会誌 11, 1562, 1991
2871	Scanning tunneling microscopy of monolayer graphite epitaxially grown on a TiC(111) surface	竹村 謙一・沢田 勉	Surface Science Letters 254, L437, 1991
2872	高圧下における水溶液からの結晶成長	竹村 謙一・下村 理 沢田 勉	固体物理 25, 3, 156~162, 1990
2873	A diamond anvil cell for advanced microscopic observations and its application to the study of crystal growth under pressure	田中 英彦・板東 義雄 三友 護・猪股 吉三	Proceedings 1st, Symposium of Advanced Materials Science and Engineering Society Clay Minerals 26, 3, 359~369, 1991
2874	Atomic Crack Tips in Covalent Crystals	山田 裕久・中沢 弘基 吉岡 克昭・藤田 武敏 太田 正恒・岡井 敏	Japanese Journal of Applied Physics 30, 8, L1378~L1380, 1991
2875	Smectites in the montmorillonite-beidellite series	高橋 裕・田中 英彦 須賀 唯知・板東 義雄 竹村 謙一・下村 理 藤久 裕司	Photon Factory Activity Report 1991 91-091, 1991
2876	Crystal Structure and T _c of YBa ₂ Cu ₃ O _y (y>7)	竹村 謙一・下村 理 藤久 裕司	Photon Factory Activity Report 1991 91-096, 1991
2877	High Voltage Electron Microscopy of Crack Tip Dislocations in MgO	池上 隆康	熱測定 18, 4, 247~249, 1991
2878	Pressure-induced Structural Phase Transition of Indium	田中 英彦・竹川 俊二 提 正幸	J. Ceram. Soc. Japan Int. Edition 99, 363, 1991
2879	Search for Core Ionization in Cesium Under Ultra-High Pressure	板東 義雄・須賀 唯和 高橋 裕・田中 英彦	Journal of Electron Microscopy 40, 5, 325~336, 1991
2880	TMAによるセラミックスの初期焼結機構の解析	板東 義雄・松田 強 川崎 猛・外村 彰 Qing Xin Ru	Japanese Journal of Applied Physics 30, 10, L1830~1832, 1991
2881	6H→3C Transformation in SiC-TiN Powder Mixture at High Temperature	関根 利守 A.M. Rubin T.J. Ahrens 佐々木高義	Jour. Geophys. Res 96, B12 19, 675~19, 680, 1991
2882	High Voltage Electron Microscopy of Crack Tip Dislocations in MgO	羽田 肇・白寄 信一 渡辺 明男・高嶋 雅則 三橋 武史・寺田 裕美	Proceedings of the Second Japan International SAMPE Symposium 264, 1991
2883	High-Resolution Holography Observation of H-Nb ₂ O ₅	佐伯 昌宣	セラミックスジャパン 26, 12, 1300~1304, 1991
2884	Shock Wave Equation of State of Muscovite		
2885	レドックスインターカレーション・デインターカレーションを活用した物質合成の展開		
2886	Bonding Between Lanthanum Transition Metal Perovskite and Zirconium Oxide		
2887	バリウムを含む新規三元系硫化物		

2889	Deposition of Diamond Crystal at Substrate Temperature Lower Than 500°C	加茂 睦和・板東 完治 安藤 寿浩・佐藤洋一郎	Proceeding of the Second International Conference New Diamond Science and Technology 467, 1991
2900	SIMS Analysis of Epitaxially Grown CVD Diamond	加茂 睦和・坂本 尚義 安藤 寿浩・佐藤洋一郎	Proceeding of the Second International Conference, New Diamond Science and Technology 637, 1991
2901	ジルコニヤ結晶内の酸素原子の超高分解能電子顕微鏡による直接観察	堀内 繁雄・松井 良夫	日本結晶学会誌 33, 6, 346, 1991
2902	ニューキャッスル大学	三友 護	セラミックス 27, 1, 30, 1992
2903	「BNのバルク成長」* 高圧法について	三島 修	高輝度青色発光のための電子材料技術 109~115, Science 254, 406~408, 1991
2904	Visual Observations of the Amorphous-Amorphous Transition in H ₂ O Under Pressure	三島 修・竹村 謙一 青木 勝敏	Proceeding of International Symposium on the Science of Engineering Ceramics 75~79, 1991
2905	Porosity Dependence of Young's Modulus in Metal Boride Particulate Silicon Carbide	田中 英彦・長谷川安利	研究技術計画 6, 1, 37~42, 1991
2906	新物質の探索研究	君塚 昇	Proc. of the 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics 101~107, 1991
2907	Toughening of Silicon Nitride Ceramics by Microstructure Control	三友 護	

メ モ

運営会議

5月25日、第122回運営会議が

- 1) 平成5年度重要施策について
- 2) 長期計画委員会中期報告「活性化方策について」
- 3) 機能性スーパーダイヤモンド研究についての議題で開催された。

海外出張

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「ニューダイヤモンド科学技術ワークショップに参加・講演及びダイヤモンド研究に関する意見交換」のため平成4年4月24日から平成4年5月3日までスイス連

受賞

表彰者名	表彰名または表彰機関	表彰の内容	表彰年月日
雪野 健	科学技術庁長官賞	走作型X線解析顕微鏡の開発	1992年5月19日
室町 英治	〃	高温超電導体の解析	〃
北村 健二	〃	二重つぼ法による大型単結晶の合成	〃

邦、ドイツ連邦共和国及び連合王国へ出張した。

第4研究グループ総合研究官堀内繁雄は、「原子解像電子顕微鏡及び関連装置を用いての材料研究における科学技術的機会を評価するためのパネルワークショップに出席」のため平成4年5月24日から平成4年5月30日までアメリカ合衆国へ出張した。

外国人の来所

1. 来訪日時 平成4年5月27日
来訪者名 鐘 達雄 他12名
台湾 工業技術交流訪問団

発行日 平成4年7月1日 第134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