

無機材研ニュース

第130号

平成3年11月

就任のごあいさつ



所長 藤木良規

このため、当研究所は、新物質を理論的に予測・設計・合成するための系統的手法の開発、既知物質では得られない新機能性を持つ材料のシーズ創出を目的とした未知物質探索センターを昨年6月に設置し、基礎研究の強化を図ってまいりました。更に、当研究所特有のグループ研究体制の中で経常研究とプロジェクト研究の調和を図りながら、世界に通じる独創的な研究をどのように育成し、推進すべきかを検討しているところでございます。

一方、科学技術会議第13号答申などにおいて、基礎研究強化策の一環としてセンターオブエクセレンス構想が提言されています。我々は、国研の開放・国際化は意義のあるものとの認識に立ち、世界に開かれた国研を目指して、共同研究の促進、既設の大型研究施設・設備の共同利用化の促進を図るとともに、我が国唯一の無機材料関連研究機関として今後ともその機能を十二分に発揮していくために必要な大型施設・設備の導入に当たって外部の意見等も取り入れた設備整備計画の検討をも早急に進めたいと思っています。

今後も当研究所は、社会の要請に応じて先導的役割を果たしていく所存ですが、常に新しい基盤技術に挑戦し、ポテンシャルを蓄積することが何よりも大切であると思います。それには一層の研究活性化を図る必要があり、時宜に合った課題の選定、研究評価の実施など所員と共にいっそう努力いたす所存であります。

どうか、非才微力ではありますが研究所の発展のために全力を傾注したいと思いますので、今後とも相変わらぬ御理解と御協力をお願い申し上げます。

このたび瀬高前所長の後任として所長の重責を拝命いたしました。就任にあたり一言ごあいさつ申し上げます。

無機材料研究所は、本年度で設立後25周年を迎えました。この間、材料は科学技術革新の原動力であるとの認識に立ち、非金属無機材料の基礎研究所として、諸先輩はじめ所員が一丸となって、社会的ニーズに対応しつつ、材料科学の研究に鋭意努力してまいりました。その結果、国内外から高い評価を得て、無機材料研究の重要な先導的役割を果たし、社会に貢献しつつあることを自負しております。

しかしながら、科学技術の進展は急速であり、社会的ニーズは益々多様化し、材料についても、従来に増して、高機能化、高信頼化が求められ、更にインテリジェント性等の高度な機能が要求されるようになりました。また、先進国として科学技術面での我が国の国際貢献が強く要請されており、材料基礎研究分野においてもシーズ創出型独創的研究の推進、国際交流の強化が科学技術政策の重要な柱となっております。

稀土類添加LaB₆単結晶の育成

第12研究グループ 主任研究官 大谷 茂樹

1. はじめに

ホウ化ランタン (LaB₆) は、仕事関数や蒸気圧が低く、優れた熱電子放射陰極材として知られている。この単結晶を用いた熱陰極は、陰極先端の方位や形状が制御できるので輝度が高く、電子顕微鏡や電子描画装置に使用されている。育成には、高純度な単結晶を得るため、坩堝を使用せず、高温融液 (融点 2715°C) から育成するフローティング・ゾーン法を

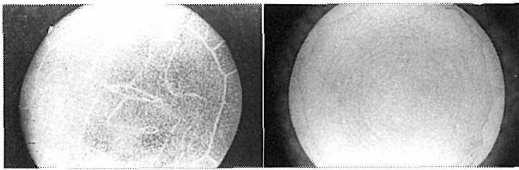


図1 (a)LaB₆と(b) (La_{0.7}Ce_{0.3})B₆各単結晶 (100) 面のエッチング・パターン。結晶の直径は0.9cmである。

用いている。しかしながら、この結晶には、図1(a)に示すように、サブグレイン・バウンダリーが多数存在するため、針状に切り出した後バウンダリーを含まないものを選び、熱陰極を作製する必要があった。

我々は、TiC単結晶の育成過程で、炭化タングステン (WC) の添加により、バウンダリーが減少することを見いだした。今回、この手法を適用し、上記問題の解決を試みた。電子放射特性を損なわないようにCeB₆、PrB₆、NdB₆を添加物として選び、育成をおこなった結果、図1(b)に示すように、バウンダリーを全く含まない良質な単結晶が得られたので、報告する。

2. 実験

LaB₆と稀土類六ホウ化物の各粉末を所定比に混合し、出発物質とした。それを、直径1cm長さ10数cmの円柱形にCIP成形後、真空中1700°Cで焼結し、原料棒を作製した。

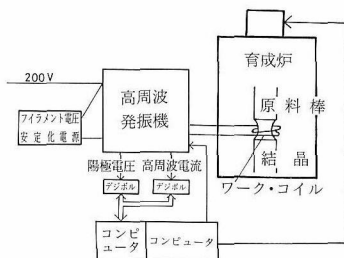


図2 自動育成装置

単結晶は、6-7気圧のAr雰囲気中、3巻2段のワーク・コイル (内径1.4cm) を用い、毎時1.2cmの速度で育成した。育成中は、ワーク・コイルとの相互インピーダンス変化 (陽極電圧と高周波電流の比) から融帯形状を検出し、高周波発振機の出力 (陽極電圧) と原料供給速度 (上軸) を自動制御した。前者は、育成中の比較的大きな融帯形状の変化に依り制御している。この制御は、手動育成における制御と基本的に同じである。後者は、原料棒の融帯への溶け込みの変動から生じる融帯形状の変動を小さくするように制御している。そのため、手動育成におけるより、融帯形状を一定に保持できる特徴がある [1、2]。

3. 結果

LaB₆単結晶の育成では、融帯を安定に保持できる加熱電力幅が狭く、加熱電力の精密な制御が必要で、手動育成では細心の注意を必要としていた [3]。これは、LaB₆融液の表面張力が小さく、加熱が過剰になると融液がすぐ落下するためである。ところが、10%以上のCeB₆を添加すると、融帯が落下し難くな

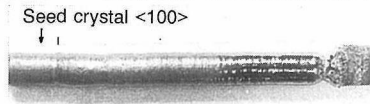


図3 (La_{0.7}Ce_{0.3})B₆結晶の外観

り、育成自体が容易になった。又、原料棒の密度 (55%) が低く、融帯への溶け込みがスムーズでない育成上の問題もあったが、原料供給速度の自動制御が有効に働き、安定に結晶育成が行なえた [4]。

図3に、CeB₆を30%添加した結晶を示す。長さ6cm、直径0.9cmである。種結晶を用い、育成方位を<100>に制御している。結晶棒は、スムーズな直径をもち、育成が安定に行われたことを示している。このことが、再現性良くバウンダリーを減少させるのに有効であった。原料棒と同じ組成の結晶が育成

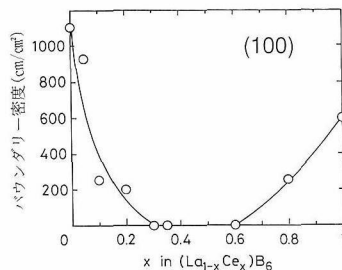


図4 バウンダリー密度

され、蒸発による組成変化は生じなかった。固化した融帯のCeB₆成分は40%であった。分配係数は0.75 (=0.3/0.4) となり、1に近く、添加による育成への影響が小さいことを示している。

バウンダリーの観察は、結晶の終端部から(100)面を切り出し、鏡面研磨の後、硝酸溶液でエッチングし、行った。図4に、CeB₆添加量とバウンダリー密度の関係を示す。LaB₆結晶でのバウンダリー密度は1100cm/cm²であるが、CeB₆の添加によりバウンダリーが減少し、30-60%の範囲において完全に除去された良質な単結晶が得られた。この現象は、固溶体硬化によるものと思われる。サイズの異なる稀土類イオンが固溶することにより、その周辺に圧縮や拡張領域(ここでは拡張領域)ができ、それらが熱応力による転位の運動を妨げ、バウンダリーの形成を抑えたものと思われる。この結晶のエッチング・パターンを図1(b)に示した。結晶は、薄い多結晶体の皮に囲まれているが、その中ではバウンダリーが全く存在せず、X線のラウエ・スポットも分離せず良質結晶であることが確認されている。さらに、LaB₆結晶でしばしば見られた析出物や気泡も観察されなかった。

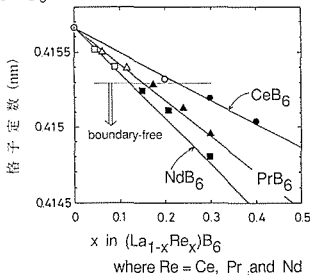


図5 添加による格子定数変化(●、▲、■は、バウンダリーを含まない結晶を示す。)

PrB₆、NdB₆を添加した場合は、それぞれ、 $\geq 18\%$ 、 $\geq 15\%$ の組成領域において、バウンダリーを含まない結晶が得られた[5、6]。これらの組成領域は、図5に示すように、格子定数変化とよく対応した。格子定数はベガード則に従い減少している。バ

ウンダリーのない良質結晶は、ともに、0.4153nm以下の領域において得られている。格子定数が、バウンダリーの形成されない組成領域の予測に有効なことを示している。

現在、これらバウンダリーを含まない結晶からの電子放射特性について、LaB₆熱陰極と比較しながら、調べている。バウンダリーがなくなったことで、結晶全域から切り出した針状結晶がすべて熱陰極に作製でき、その放射特性に低下が認められなかった。このことで当初の目的は達成されたが、現在、なかで特性が最も良いと思われるPrB₆を添加した結晶からの放射特性を詳しく検討している。

4. おわりに

CeB₆、PrB₆、NdB₆の添加により、全くバウンダリーを含まない良質な単結晶を育成した。一般に、固溶体の結晶育成は難しいと言われるが、この系においては、育成自体が容易になり、結晶性が向上した。さらに、電子放射特性の低下が全く見られず、すべての面において良い結果を与えた。これは、添加物の選定が適切であったこと、しかも、互いに似通った物質であるため、分配係数が1に近く、育成を困難にしなかったためと思われる。

今後、この手法は、他の高融点単結晶の良質化に幅広く適用されてゆくものと思われる。

<文献>

- 1) 大谷茂樹、石沢芳夫、日本金属学会会報30(1991) 175。
- 2) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 106 (1990) 498.
- 3) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane, J. Crystal Growth 30 (1975) 193.
- 4) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 108 (1991) 425.
- 5) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 113 (1991) 329.
- 6) S. Otani, S. Honma, T. Tanaka Y. Ishizawa, J. Less-Common Metals (in press).

粘土鉱物スメクタイトの単結晶

第15研究グループ総合研究室 中沢 弘基

はじめに

スメクタイトとは天然に普通に産する粘土鉱物(層状アルミノ珪酸塩)の一族で、組成の少しづつ異なるモンモリロナイト、バイデライトなどの総称である。有機化合物を吸着したり、包接(インターカレーション)したり、あるいは有機化合物の反応の触媒となる等の面白い性質のあることが知られて

いる。無機化合物でありながら有機化合物と反応するという点では、特異な無機化合物である。特異な性質は当然、機能として利用の対象となり無機材料となる。鋳成型材、ボーリング泥漿材、脱色・発色材、等に加えて、僅かに制酸剤としての薬用など、天然物の多様な利用がなされている。

しかし、泥水など身近な経験でも明らかのように、

スメクタイトは常に極端に微細な結晶粒であって個々に捉えることが難しく、発達したマテリアルサイエンスを以てしても未だに、状態の異なる多数の結晶粒の、時に不純物を含む平均の性質しか判かっていない。利用のされ方も同様で、スメクタイト成分の多い変質した火山噴出物が用いられ、薄膜や単結晶を用いる近年の機能性セラミクスとは全く異なった旧態にある。スメクタイトが有機化合物と相互作用のあることから生命の起源に関係した物質として早くから注目されたにも拘らずそのまま日時を経過しているのも、「単結晶」による原子レベルの詳細で確実な知識が不足していることに依っている。

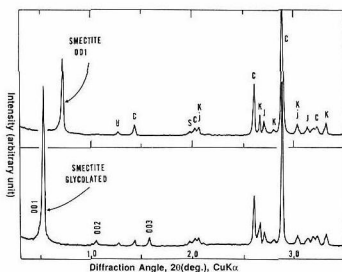
従って、「スメクタイトの単結晶化」が科学的にも工業利用の面でもこの物質の持つ魅力が発揮されるための鍵になっていると言えよう。粘土鉱物の単結晶化と言う従来と異なった研究視点はすでに学術誌上で述べたが、「高純度無機材質の創出とそのキャラクタリゼーション」を基本戦略とし、実現に必要な合成・解析技術やグループ研究制度など力量のある本研究所であるが故に生ずる発想であろう。

単結晶スメクタイトの超高压・高温合成

水を吸って膨潤する有機高分子のような性質は、スメクタイトの属性の一つである。膨潤は結晶の層間に無限に水分子を包摂することであるので、結晶を劈開することに等しい。然るにスメクタイトは結晶構造中にOH基およびH₂O分子を含み、その合成には水溶液環境を必要とする。水溶液中でスメクタイトが成長もするし膨潤（劈開）もするという矛盾は研究開始直後の難問であったが、膨潤挙動の研究や1Kb程度の水熱合成実験で、加圧条件下では過剰の水が存在しても膨潤しないことが明らかとなった（研究報告書「モンモリロナイトに関する研究」1990）。

水熱条件で膨潤しないならば、高温で処理して結晶成長を促進しようとするのは論理的帰結である。水熱条件の高温はすなわち高压を必要とする。本研究所の超高压カステーションの協力を得れば、ダイヤモンドの合成のために開発した装置と技術の応用が可能である。

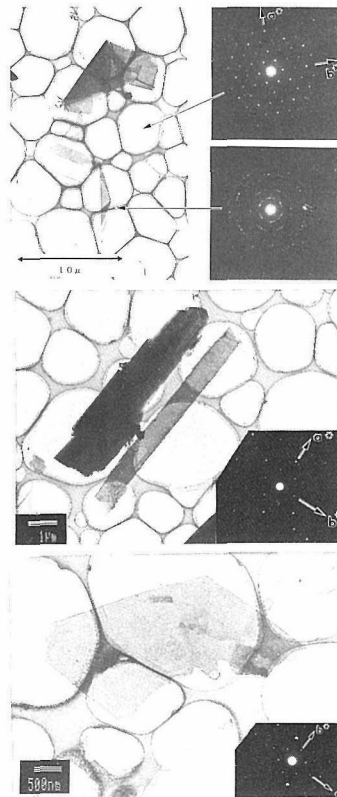
そこでモンモリロナイト組成のガラス200mgと水



100 μ lを白金管に熔封し、5.5GPa、1600°Cの超高压・高温条件（人工ダイヤモンドの合成条件と同じ）で数十分処理して急冷する合成法を試みた。この実験に至る思考過程や試行錯誤は記述程単純ではなく、例えば、超高压・高温でモンモリロナイト組成の融体にできるだけ水を溶解し、急冷して含水ガラスをつくれれば、低温水熱再処理によりモンモリロナイトの結晶が得られ得るであろうとのアイデアとか、あるいは高压のDTAやシンクロトロン放射光によるin-situの観測が先であるとか、いろいろあったがそれぞれは今後の課題として残されている。ともかくも超高压・高温の上記条件の近傍で実験を繰り返し、後述の自形をしめすスメクタイトの結晶を得た。

超高压・高温合成スメクタイト

急冷して得た試料を軽く粉碎したままの状態の粉



末X線回折像を図1（上部）に示す。スメクタイトの001に相当する12.3Åの回折ピークを除いて他は殆ど全て高压鉱物として知られているコース石、藍青石、ジェード輝石に帰属される。6.94Åの小さなピークだけは未同定である。同試料をエチレングリコール蒸気に一昼夜曝して再び粉末X線回折像を撮ると図1（下部）のように、スメクタイト特有の格子面間隔の拡大（12.3 \rightarrow 16.7Å）が見られる。相対強度の増大はスメクタイトの方位配列に因ると解釈さ

れる。一見してスメクタイトと他の結晶の回折ピークに形状の差異はない。回折ピークの半値幅、対称性は結晶の規則度、大きさを反映するので、このスメクタイトは「普通の結晶」であることを示している。既知のスメクタイトは遙かに大きな半値幅と低角側へのデルタ型の非対称性を有するX線回折像を示し、電子顕微鏡暗視野法でさえも単結晶の区域は見えない。研究の歴史はもとより数千年以上かけた天然にも存在しない3次元周期構造の「スメクタイトの結晶」が初めて合成された意義は甚だ大きい。

超高压・高温試料を軽く粉碎し、水に分散して遠心分離するとX線回折像では純粋なスメクタイトが得られる。ガラス板に塗布して乾燥すると方位配列して膜状になる。同膜の蛍光X線分析を走査型電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型のX線検出器で行うと、予備的な値であるが、Na:Mg:Si:Al=0.5:1.1:8.0:3.0を得た。雲母と同じ2:1型構造を仮定すると、通常のモンモリロナイトの組成とは若干異なり、より詳細な分析と解釈を要するが、H⁺の存在なども考慮すると生成したスメクタイトはモンモリロナイトの組成範囲であろうと推定される。

超高压・高温スメクタイトの結晶形態

合成試料の一部を電子顕微鏡用の銅網上に載せ、水滴で覆って放置すると、スメクタイトの結晶は劈開して電子線透過可能な薄膜状になる。多数の観察のうち典型的な数葉の電子顕微鏡像と同回折像を図2に示す。同図aは極端に薄いリボン状で、透けて試料支持膜がはっきり見えている。このリボンが剝離する母体となった結晶は同図から推定して、すくなくとも数十 μm はあったであろう。hk0の回折像は

均質な六回対称を示している($a^*=1/5.4\text{\AA}^{-1}$ 、 $b^*=1/9.3\text{\AA}^{-1}$)。同図bは最も平均的な形状である。薄い短冊状と表現すべきであろうか。この長軸は a^* 軸に平行である。また電子回折像は強度分布を含めると六回対称は消失している。電子回折像における強度分布は動力学的現象に依存し解釈に注意を要するが、像のコントラストから推定して、厚いと考えられる結晶が六回対称を示さず、単斜または三斜対称が推定されることは興味ある事実である。同図cは六角板状の形態を示す稀な結晶片である。しかし同像の僅かなコントラスト差を注意深く観察すると、短冊状の結晶が長軸を描いて平行連晶し、その最外縁が六角形の形態を示しているのが判かる。制限視野回折像も単斜晶以下の対称を示している。対称や結晶構造に関する詳細は現在研究中である。

おわりに

無機物質の研究は入手できて始めて可能になる。スメクタイトについては漸くその出発点が見えてきた段階に相当する。研究の歴史はもとより、長い地質時間をかけた天然にさえ無かった結晶を創った意義は大きいと思われるが、超高压・高温処理後急冷というプロセスで創出されたスメクタイトの結晶は含水珪酸塩融体の急冷条件でのみ生成する準安定な相である可能性も高い。構造や物性の詳細な研究の対称とするに相応しい大きさの結晶を得るには、更なる研究努力が必要である。

研究の当事者達は新素材の創出と共に、化学進化の研究に大きく寄与する可能性や、若しこのスメクタイトの結晶が超高压・高温条件でも安定であるならば地球の創世記に関与したかもしれないと言う可能性にも大きな夢を描きつつ研究を続行している。

第19回 研究発表会 発表要旨

金属典型元素カルコゲナイド (M・S、Se、Te) に関する研究

昭和61年4月から平成3年3月に亘って、第6研究グループは「金属典型元素カルコゲナイド (M・S、Se、Te)」に関する研究を行った。

「金属典型元素カルコゲナイド」でIIA、IIB、IIIB、IVB族カルコゲナイドの総称とした。これら材質に電子的励起状態を作ると多彩な光学的な機能を示す。その幾つかは現在まで優れた材料として利用され、また光技術の未来を拓く素材と考えられている。本課題では材料学の一系統を成す一群と考え、新規な光技術用材料の開発、物性の分光学的解明、評価法の開拓を渾然と行なうことを目指した。

Pb_xSr(Ca)_{1-x}S系の特徴に着目し、幾つかの量子工学的薄膜材料を考案し、ホットウォールエピタキシー法による作製装置を設計製作した。

課題発足までに組んでいた超短パルスレーザー分光系を用い、課題材質の励起子系とそれと結晶不完全性との相互作用とについて、超短時間分解能により高速過程を、高密度励起が可能なことにより非線型光物性を研究した。課題材質その、結晶の積層、人工超格子界面、固溶体組成の三種の不規則性に共通する高速応答の性質と浅い欠陥の束縛励起子発光の時間応答に現われる高密度励起効果を見出し解釈を与えた。エピタキシャル不整合による歪みが起こす薄膜中の真性励起子準位の分裂を、発光の二光子

励起と二光子共鳴散乱の二種の分光法で捉え、歪みの大きさを求めた。これら分光法を薄膜内部の歪みの高精度な測定法とすることを検討した。

関連材質cBNについて、pn接合を実現した超高压力ステーションと共同して、短波紫外の発光ダイオード作用を実証し、2種の発光帯を見出した。更に電子線励起で、紫外外から可視に3種の発光帯を見出した。これらはcBNの特有領域での初観測である。これらは発光機構はもとよりcBNの物性解明と材料作製法改善にとって有用な手掛かりである。

以上のほか、BN系材質の合成、セラミックス超伝導体の相平衡と単結晶の作製、ハロゲン架橋白金錯体の光物性の研究が行なわれた。

ニオブ酸バリウム・ナトリウム ($Ba_2NaNb_5O_{15}$; BNN) に関する研究

昭和61年4月から平成3年3月に亘って、第10研究グループは『ニオブ酸バリウム・ナトリウム』というグループ名で $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ (BNN)、及びその関連物質について研究をおこなった。

BNNは電気光学物質として $LiNbO_3$ よりも有用な物質であるが、その大形で良質な単結晶ができにくいために、基礎および応用両面での研究が遅れていた。つまり、強誘電体相転移温度 ($580^\circ C$) での体積変化のため結晶育成の過程で亀裂が入ってしまい電気光学結晶、及び、圧電体としての基礎的、応用的研究がおこなわれている。

本研究においては、このようなBNNの持っている潜在的特性を引き出すために、亀裂のないBNN単結晶の育成研究を主目的にし、安定化ジルコニアと同様な発想から、BNNと同類のタングステン・ブロンズ構造をもつ物質、BNRN ($Ba_3NaRNb_{10}O_{30}$; R; 希土類元素) を選び、これらが結晶育成過程で転移温度を通過するとき (BNNとことなると) 異常な体積変化がおきない性質を利用して、BNN-BNRN系固溶体の相転移の研究を熱体積変化の観点から研究し、次にその結果からクラックの入らないBNN単結晶を育成するための注入する希土類元素を選定し、また単結晶育成のための固溶体組成をきめ、目的の単結晶育成に成功した。また、育成に成功したのSHG (second harmonic generation) の研究を行った。更に、BNN-BNRN (R; La, Nd, Y) 系セラミックスのX線による構造の研究を行い、全組成領域に於いて固溶可能であることを確かめた。また、それらの系の物質の誘電特性の研究を行った。更に、これらの組成全域に亘って、還元によって半導体になることを発見した。また、光ICおよび圧電材料を目的にして、BNN薄膜の育成を試みアモルファス薄膜の生成と、配向性薄膜の生成に成功し、その光学的

性質の研究を行った。

ダイヤモンドの半導体化に関する研究

ダイヤモンドは広いバンドギャップ ($5.5eV$) をもち、良い絶縁体であるが、不純物をドーブすることにより半導体となる。ダイヤモンド半導体はシリコンに比較し、より高い温度でも使用できること、放射線損傷が起きにくいことなどの特徴をもつことから耐環境性半導体素子、高出力素子としての応用が期待されている。このような予測は主として天然ダイヤモンドについての基礎的研究結果に基づいたものであり、これらの応用を実現するためには半導体ダイヤモンドの合成技術を確認することが必要である。本特別研究では、化学気相法 (CVD法) が不純物制御に有利であり、また薄膜合成に適していることに着目し、マイクロ波プラズマCVD法による半導体ダイヤモンド合成技術確立を目標として研究を行なった。

シリコン、ゲルマニウムと同様、ホウ素のドーブによってp型半導体、リンのドーブによってn型半導体が合成できることが示された。一方シリコンなどと異なるのは、成長後に不純物をドーブすることが困難であり、成長の段階でドーブすることが必要な点である。単結晶膜についての実験にはダイヤモンド単結晶基板を用い、種々の条件下で (111)、(110)、(100) 面上に単結晶膜を成長させ、その結晶性および不純物濃度の面依存性について検討を行なった。ダイヤモンド以外の基板には多結晶膜が成長するが、その代表例としてシリコン基板上に成長させた多結晶半導体膜の性質を調べた。一方、ニッケル、コバルト基板上についてはエピタキシャル成長を示す結果を得た。キャリアの易動度は膜中の構造欠陥に大きな影響を受けることが示された。

超耐摩耗性材料の開発研究

本特別研究は、耐摩耗性に優れたダイヤモンドとcBNの焼結体の開発研究を行い、セラミックス等硬質材料を切削加工できる高性能の工具材料を提供することを目的に行われた。

ダイヤモンド焼結体の開発研究では、まず、ダイヤモンド焼結体の合成に広く用いられている溶浸法に注目し、焼結助剤として働くCoの溶浸挙動を明らかにした。次に、粒径が $1\mu m$ 以下の微粒ダイヤモンド焼結体の合成研究を行い、出発原料にPEGと少量のcBNもしくはSiCの微粉末を添加することにより、均質・緻密で単結晶並みの硬度を有する微粒ダイヤモンド焼結体を合成することができた。更に、非金属塩を焼結助剤としたダイヤモンド焼結体の合成研究を行った。研究の結果、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ を焼結助剤に使用し、 $7.7GPa$ 、 $2000^\circ C$ の高圧、高温条件で、

均質・緻密な焼結体を合成することができた。焼結体は、単結晶並みの硬度を有するだけでなく、耐熱温度が1400°Cと従来の金属助剤系焼結体に比較し、400°C～600°Cも高いものであった。

cBN焼結体については、焼結助剤を全く含まない高純度焼結体の合成研究を行なった。その結果、高純度処理した六方晶窒化ほう素 (hBN) を7.7GPa、2150°Cの高圧、高温下に処理することにより、反応焼結で高純度のcBN焼結体を合成することができ

た。焼結体は、均質・緻密で透光性があり、ヴィッカース硬さも～50GPaと単結晶並の硬さを有していた。

更に、工具特性を調べるため、本研究で新たに合成された非金属助剤系ダイヤモンド焼結体と高純度cBN焼結体で切削工具を作製し、切削試験を行った。その結果、これら焼結体の耐摩耗性は市販工具より優れており、工具材料としての可能性が確認された。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2669	High-Resolution Transmission Electron Microscope Study of Modulated Structures in Bismuth-Based Superconductors	松井 良夫・堀内 繁雄	Studies of High Temperature Superconductors
2670	Phase Equilibrium Study of the System $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ at 923K	菅家 康・室町 英治 加藤 克夫・松井 良夫	Journal of Solid State Chemistry 89, 130 1990
2671	Structure of $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$	菅家 康・磯部 光正 加藤 克夫・室町 英治	Acta Cryst 46, 1590, 1990
2672	Electric-field effects on the charge-Transfer excitation in quasi-one-dimensional halogen-bridged mixed-valence Pt complexes	和田 芳樹・山下 正廣	Physical Review B 42, 12, 7398~7404, 1990
2673	Pressure Dependence of the Verwey Temperature of $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ Obtained by Magnetic Permeability Measurements	田村 脩蔵	Journal of The Physical Society of Japan 59, 12, 4462~4465, 1990
2674	Phonon dispersion in monolayer graphite formed on Ni (111) and Ni (001)	相澤 俊・平野 栄樹 左右田龍太郎・山田太郎 田中 慶	Surface Science 237, 194-202, 1990
2675	Neutralization of low-energy D ⁺ -scattered from solid Surfaces	左右田龍太郎・大谷茂樹 相沢 俊・石沢 芳夫	Physical Review 42, 13, 7761~7768, 1990
2676	High-Pressure Synthesis of $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$	速水 渉 岡井 敏	Japanese Journal of Applied Physics 29, 11, 2091~2092, 1990
2677	Preparation of Whiskers of $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{M}_{5-x}\text{O}_{12}$ (A=Na, K and M=Al, Ga)	藤木 良規・吉門 進三 渡辺 遵・大鉢 忠 小野田義人	日本セラミックス学術論文誌 98, 10, 1169~1171, 1990
2678	Electronic Structure of MnO	藤森 淳・君塚 昇 赤羽 隆・千葉 利信 木村 茂行・南 不二雄 白鳥 紀一・谷口 雅樹 小川 晋・菅 滋正	Physical Review B 42, 12, 7580~7586, 1990
2679	Angle-resolved photoemission study of the surface state on NbC (111)	大谷 茂樹・枝元 一之 阿部 芳巳・池田 剛 伊藤 徳政・宮崎 栄三 加藤 博雄	Surface Science 237, 241~247, 1990
2680	一次元トンネル構造物質の多機能性 —オクトチタン酸塩—	藤木 良規	Gypsum & Lime 石膏と石灰
2681	Substrate Bias Effect on Diamond Deposition by DC Plasma Jet	松本精一郎・細谷 郁雄 長南 武	Japanese Journal of Applied Physics 19, 10, 2082~2086, 1990
2682	機能材料とレアメタル	北村 健二	単行本「レアメタル」 森北出版(株) 191~192, 239~258, 1990
2683	Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces	相沢 俊・石沢 芳夫 左右田龍太郎・大島忠平 大谷 茂樹	Physical Review B 42, 18, 469~478, 1990
2684	Third-Order Electric Susceptibilities of Halogen-Bridged Mixed-Valence Pt Complexes: $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$, X=Cl, Br, I, en=ethylenediamine	和田 芳樹・山下 正廣	Japanese Journal of Applied Physics 29, 12, 2744~2745, 1990
2685	酸化物微粉末の焼結性制御	池上 隆康	表面 28, 12, 967~976, 1990
2686	Plasma etching of non-oxide ceramics	三友 護・堤 正幸 佐藤洋一郎・八島 勇	Journal of Materials Science Letters 10, 83~84, 1991
2688	High-Oxygen-Pressure Synthesis of Superconducting Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$	岡井 敏	Japanese Journal of Applied Physics 29, 12, 2193~2194, 1990
2689	High-Pressure Synthesis of Superconducting $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	岡井 敏	Japanese Journal of Applied Physics 29, 12, 2180~2182, 1990

2690	Pressure-induced structural changes in the superconductor $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$ A neutron diffraction study	泉 富士夫・松本 武彦 J.D. Jorgensen 室 町 英 治 P. Light-foot shityou Pei	Physica C 172, 166-174, 1990
2691	Automatic Crystal Growth of Refractory Metals (Mo, Ta, W) by the Floating Zone Technique	山田 裕 大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	Journal of Crystal Growth 106, 498~502, 1990
2692	Anomalous Behaviour in the crystallization from Supercooled Garnet Melt in the Systems	木村 茂行・M. Göbbles 沢田 勉	Journal of Crystal Growth 106, 712~714, 1990
2693	$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ハイドロキシアパタイトの軟部組織親和性に関する光顕的電顕的検索	添田 周吾・門間 英毅 清澤 智晴・広田 和士 牛尾 浩樹	生体材料 18, 6, 294~302, 1990
2694	一気管再建を目的とした軟部組織適合性一前駆体繊維化法によるセラミックス繊維の合成 (第1報) -アルミナ繊維-	藤木 良規・西尾 俊幸	日本セラミックス協会学術論文誌 98, 11, 1223~1230, 1990
2695	高温高压下での放射光実験用システムの開発	下村 理	日本結晶学会誌 32, 5, 239~253, 1990
2696	Neutron-diffraction study of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+s}$ with various Tc's from 0 to 73K	島川 祐一・五十嵐 等 久保 佳実・泉 富士夫 真子 隆夫・浅野 肇 堀内 繁雄	Physical Review B 42, 16-A, 10165~10171, 1990
2697	透過型電子顕微鏡による高分解能観察法 B, 光回折法による情報抽出		応用物理 60, 1, 53~65, 1991
2698	Sr-induced oxygen defects in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-s}$ A neutron powder diffraction study	神山 宗・泉 富士夫 浅野 肇・高木 英典 内田 慎一・十倉 好紀 室町 英治・松田 雅昌 山田 和芳・遠藤 康夫 日高 義和 磯谷 順一・神田 久生 内田 吉茂 山本 昭二	Physica C 172, 120~126, 1990
2699	EPR studies of interstitial Ni centers in synthetic diamond crystals		Physical Review B 42, 16, 9843~9852, 1990
2700	Ideal Structures of the Icosahedral Al-Mn and Al-Cu-Li Quasicrystals		Solid-Sciences 93, 57~67, 1990
2701	Some Results Obtained by a Newly Constructed Ultra-High-Resolution 1300 kV Electron Microscope	松井 良夫・堀内 繁雄 坂東 義雄・北見 喜三 横山 政人・末原 茂 松井 功・勝田 禎二 大高 理・原 直樹 山中 高光・浅野 肇 久米 昭一・泉 富士夫 加木睦和・佐藤洋一郎 A. T. Collins	Japanese Journal of Applied Physics 30, 1A, 64~66, 1991
2702	Structural Analysis of Orthorhombic ZrO_2 by High Resolution Neutron Powder Diffraction		Proceedings of the Japan Academy 66, 10, 193~196, 1990
2703	A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition		Journal of Materials Research 5, 11, 2507~2514, 1990
2704	Monte Carlo simulation of oxygen disordering in the $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$ (M = Al, Fe, Co, Ga) system	室町 英治	Physica C 172, 199~206, 1990
2705	酸化物固体中の酸素拡散	羽田 肇	セラミックス 25, 11, 1033~37, 1990
2706	Growth forms of β -rhombohedral boron whiskers and platelets prepared in a low-pressure $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{He}$ plasma in terms of periodic bond chain method	小松正二郎・守吉佑介	Journal of Crystal Growth 108, 63-72, 1991
2707	Growth steps and etch pits appearing on {100} of diamonds prepared by combustion-flame deposition method	岡田 勝行・守吉 佑介 小松正二郎・松本精一郎	Journal of Crystal Growth 108, 416-420, 1991
2708	Preparation of $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{B}_6$ single crystals by the floating zone method	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	Journal of Crystal Growth 108, 425~428, 1991
2709	Impurity distribution among vicinal slopes of growth spirals developing on the {111} faces of synthetic diamonds	神田 久生・赤石 實 山岡 信夫	Journal of Crystal Growth 108, 421~424, 1991
2710	Dissolution behaviour of fine particles of diamond under high pressure sintering conditions	山岡 信夫・大沢 俊一 赤石 実・洪 時期 神田 久生	Journal of Materials Letters 10, 164~166, 1991
2711	単結晶育成と酸素欠陥	木村 茂行	セラミックス 25, 11, 1060~1063, 1990

2712	High-Pressure Synthesis of Superconducting $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$	岡井 敏	Japanese Journal of Applied Physics 30, 2A, 179~181, 1991
2713	Kohn-Sham density-functional approach to excess electrons coupled with localized spins in antiferromagnetic	梅原 雅捷	Journal of Magnetism and Magnetic Materials 90~91, 531~532, 1990
2714	融液の挙動と結晶成長	木村 茂行	日本結晶成長学会誌 17, 384, 264~268, 1990
2715	Synthesis of Fine-Grained Polycrystalline Diamond Compact and Its Microstructure	赤石 實・大沢 俊一 山岡信夫	J. Am. Ceram. Soc., 74, 1, 5~10, 1990
2716	Sicの $\beta \rightarrow \alpha$ 転移と焼結特性	田中 英彦	ニューセラミックス 3, 63~67, 1991
2717	光分解法によるガラス表面の機能化	井上 悟	表面 29, 2, 131~137, 1991
2718	Kuczynski氏のセラミックス焼結研究に与えた影響	池上 隆康	ニューセラミックス 1, 99~103, 1991
2719	Nbc(111)表面での酸素吸着に関する角度分解型光電子分光の研究	大谷 茂樹・宮崎 栄三 枝元 一之・加藤 博雄 穴沢 俊久・塩原 英志 八田 政紀	Physical Review B 43, 5, 3871~3875, 1991
2720	Charge exchange in low energy D^+ scattering from $\text{Mo}(111)$	左右田龍太郎・相沢 俊 速水 渉・大谷 茂樹 石沢 芳夫	Surface Science 241, 190~196, 1991
2721	Diffraction Streaks Due to Phase Disorder in One-Dimensional Displacive Modulation	堀内 繁雄・吳 暁京	Acta Crystallographica A47, 11~16, 1991
2722	Structural changes of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ under high pressure	山田 裕・泉 富士夫 J.D.Jorgenser Sriyou Pei P.Light foot	Physica C 173, 185~194, 1991
2723	インテリジェント・マテリアルの設計・創製 —複合材料設計—	児玉 泰治・松本 武彦 田中 順三・羽田 肇	インテリジェント・マテリアル 66~76
2724	Use of a ReO_3 Single Crystal as the Tip for Scanning Tunneling Microscopy	赤羽 隆史・津田 惟雄 池辺晋一郎・嶋田 大介	Japanese Journal of Applied physics 30, 3A, L405, 1991
2725	Study of the Reaction of $\text{Ba}_2\text{YCa}_3\text{O}_y$ with Air at Room Temperature	小野 晃・竹之内 智 石沢 芳夫	Japanese Journal of Applied physics 30, 3B, 464~467, 1991

メ モ

運営会議

10月14日、第120回運営会議が、
1) 平成4年度概算要求について
2) 平成4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。

研究会

9月12日、第7回結晶構造解析研究会が「電子顕微鏡による高分解能観察とその限界」の演題で開催された。

9月20日~21日、第43回高圧力研究会が「①ダイヤモンド、窒化ほう素の相関係 ②ダイヤモンドの新しい合成法」の議題で開催された。

10月15日、第4回耐熱材料研究会が「エンジニアリングセラミックスとしてのサイアロン」の演題で開催された。

10月21日、第3回焼結研究会が「セラミックスの

粒界現象」の演題で開催された。

人事異動

清水川 豊
第9研究グループ(科学技術特別研究員)に採用する。

八尾板 憲一
超高圧力ステーション(科学技術特別研究員)に採用する

(以上平成3年10月1日付)

海外出張

第15研究グループ総合研究官中沢弘基は、「第7回ヨーロッパ粘土会議に参加及び発表」のため平成3年8月23日から平成3年9月2日までドイツ連邦共和国へ出張した。

第14研究グループ総合研究官千葉利信は、「陽電子消滅法による固体の電子構造に関する意見交換及び動向調査」のため平成3年8月24日から平成3年9

月29日までハンガリー共和国、ドイツ連邦共和国、ポーランド共和国、スイス共和国及びフランス共和国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「第2回ダイヤモンド及び関連物質に関するヨーロッパ会議に出席及び研究所訪問」のため平成3年8月30日から平成3年9月12日までフランス共和国及びドイツ連邦共和国へ出張した。

未知物質探索センター主任研究官渡辺昭輝は、「ビスマス複酸化物の相平衡と結晶化学についての共同研究」のため平成3年9月1日から平成3年9月30日までフランス共和国へ出張した。

第3研究グループ総合研究官猪股吉三は、「日本アセアン科学技術協力プロジェクト責任者会議に出席」のため平成3年9月2日から平成3年9月6日までフィリピン共和国へ出張した。

第3研究グループ総合研究官猪股吉三は、「セラミックスの強度靱性試験の評価に関する科学研究の意見交換」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までアメリカ合衆国へ出張した。

第1研究グループ総合研究官白崎信一は、「ファインセラミックスに関するアセアンー日本地域セミナーに出席講演」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までマレーシアへ出張した。

第1研究グループ主任研究官池上隆康は、「ファインセラミックスに関するアセアンー日本地域セミナーに出席講演」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までマレーシアへ出張した。

第3研究グループ主任研究官田中英彦は、「ファインセラミックスに関するアセアンー日本地域セミナーに出席講演」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までマレーシアへ出張した。

第9研究グループ総合研究官貫井昭彦は、「ファインセラミックスに関するアセアンー日本地域セミナーに出席講演」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までマレーシアへ出張した。

第9研究グループ主任研究官井上悟は、「ファインセラミックスに関するアセアンー日本地域セミナーに出席講演」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までマレーシアへ出張した。

超高压カステーション総合研究官山岡信夫は、「ファインセラミックスに関するアセアンー日本地域セミナーに出席講演」のため平成3年9月29日から平成3年10月5日までマレーシアへ出張した。

超高温カステーション主任研究官小松正二郎は、「薄膜材料のプラズマ合成に関する研究」のため平成3年10月1日から平成4年9月30日までアメリカ合衆国へ出張した。

超高压カステーション主任研究官下村理は、「第13回高压国際会議に参加」のため平成3年10月5日から平成3年10月13日までインドへ出張した。

超高压カステーション主任研究官竹村謙一は、「高压X線回折の分野における共同実験計画の討論及び高压実験施設の調査」のため平成3年10月5日から平成3年10月19日までインドへ出張した。

第7研究グループ主任研究官渡辺遵は、「カナダにおける固体電解質研究の動向調査及び二国間協力の新規テーマの調査」のため平成3年10月6日から平成3年10月28日までカナダへ出張した。

第2研究グループ総合研究官石井紀彦は、「韓国新素材特性評価センタープロジェクトに関する協議」のため平成3年10月10日から平成3年10月16日まで大韓民国へ出張した。

外国人の来所

1. 来訪日時 平成3年8月6日
来訪者名 Wisnu Hadlan Martadipura
インドネシア 技術評価応用庁人事・教育・訓練局計画部
2. 来訪日時 平成3年9月9日
来訪者名 Daivid T. Shaw 他1名
米国 ニューヨーク州立大学バッファロー校教授
3. 来訪日時 平成3年10月8日
来訪者名 Hossain Orafai 他2名
イラン マシャド大学医学部講師
4. 来訪日時 平成3年10月11日
来訪者名 Dr. Victor Tennery 他1名
米国 オークリッジ国立研究所 高温材料研究所長

発行日 平成3年11月1日 第130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

第19回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

当研究所では、創設以来「グループ研究」という独自の研究システムにより、新しい無機材質を求めて幅広い材料研究を展開しております。

平成2年度においては、所期の目的を達成したグループ研究課題2課題、特別研究2課題の研究成果を右記により発表したいと存じます。

なお、参加費は無料、参加者には研究報告書をお渡しします。

研究発表会会場のご案内

研究発表会会場（研究交流センター）への交通

1. JR 常磐線 上野から 荒川沖駅、土浦駅
(各駅60分)
水戸から 土浦駅、荒川沖駅
(各駅60分)
- バス 関東鉄道バス 荒川沖駅から 千現一丁目
(筑波大中央行き、20分)
土浦駅から 学園竹園
(筑波大中央行き、25分)
- 徒歩 千現一丁目から 会場
(徒歩5分)
学園竹園から 会場
(徒歩10分)

なお、マイクロバスは、9時35分頃「荒川沖駅」東口より「研究交流センター」へご案内します。

2. 高速バス（JR及び関東鉄道）

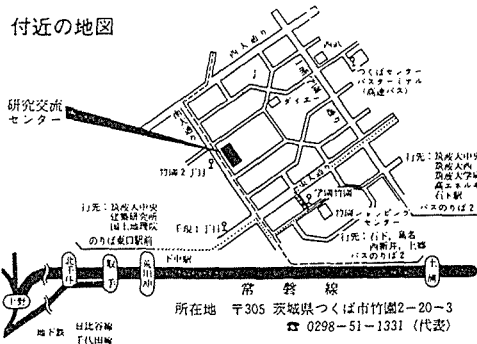
東京駅八重洲南口から つくばセンター

(15分間隔にて発車、所要時間約60分)

徒歩 つくばセンターから 会場

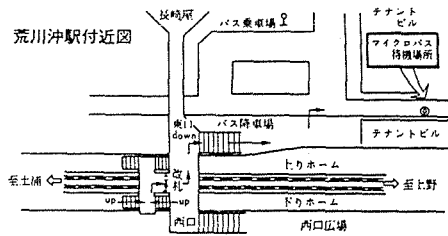
(徒歩15分)

付近の地図



記

1. 日時 平成3年11月27日(水) 10:00~15:00
2. 場所 科学技術庁研究交流センター国際会議場
茨城県つくば市竹園2丁目20-3
3. プログラム
 - 1) 10:00~10:10 あいさつ
所長 瀬高 信雄
 - 2) 10:10~11:10 金属典型元素カルコゲナイドに関する研究
特別研究官 江良 皓
 - 3) 11:10~12:10 ニオブ酸バリウム・ナトリウムに関する研究
主任研究官 月岡 正至
—— 休 憩 ——
 - 4) 13:00~14:00 ダイヤモンドの半導体化に関する研究
総合研究官 佐藤洋一郎
 - 5) 14:00~15:00 超耐磨耗性材料の開発研究
総合研究官 山岡 信夫
- 15:00 閉 会



JR常磐線及び連絡バス時刻表

(平成2年9月現在)

<下り>

上野	行先	荒川沖(土浦)	荒川沖	千現一丁目	会場
⑩ 7:54	勝田	8:59 (9:05)	9:07	9:25	9:30
⑪ 8:00	仙台	— (8:49)			
⑫ 8:11	土浦	9:12 (9:18)	9:20	9:38	9:43
⑬ 8:18	勝田	9:26 (9:32)	9:42	10:00	10:05
⑭ 8:30	勝田	— (9:25)			

<上り>

始発	水戸(土浦)	荒川沖	荒川沖	千現一丁目	会場
大津港	8:12 (9:05)	9:16	9:20	9:38	9:43
草野	8:29 (9:22)	9:32	9:42	10:00	10:05
高萩	8:40 (9:13)	9:19	9:42	10:00	10:05

◎当研究所の直通バス(無料)

9:35 9:55

なお、土浦駅でお降りの方は随時路線バスがございます。