

**COE育成プロジェクト（前期）
超常環境を利用した先端材料研究**

1 9 9 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第106号

目 次

1. 研究の概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	3
1.4 執筆分担	4
2. 超高圧領域の研究	5
2.1 研究目的	5
2.2 研究計画	5
2.3 研究成果	6
2.4 成果と研究計画との比較	8
3. 超高温領域の研究	9
3.1 研究目的	9
3.2 研究計画	9
3.3 研究成果	10
3.4 成果と研究計画との比較	13
4. 超微細領域の研究	14
4.1 研究目的	14
4.2 研究計画	14
4.3 研究成果	15
4.4 成果と研究計画との比較	16
5. 研究マネジメント	17
5.1 外部研究者の参加と流動性	17
5.2 COE化推進委員会	17
5.3 評価委員会	17
5.4 国際シンポジウム	18
5.5 成果の発信	19
5.6 COE化対象領域間の研究協力	19
5.7 無機材研全体に及ぼした影響	19
6. まとめと後半5年間のCOE化計画	21
6.1 まとめ	21
6.2 後半5年間のCOE化計画	21

7. 研究成果	23
7.1 発表論文	23
7.2 特許出願	38

The Project for Establishing a COE (The first Stage)

COE stands for Center of Excellence, which means a leading institute in the world having world-class research personnel, superior facilities and research support systems, and peerless with respect to internationality, openness and dissemination. In FY 1993, Japan's Science and Technology Agency (STA) launched the Project for Establishing a Center of Excellence (COE), under which selected national institutes would work to become a COE within ten years, supported by STA during the first five years, and by applying the all-out efforts of Institute personnel. The National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) was selected as one of the institutes for the Project for Establishing a COE in 1993.

At NIRIM, three fields of research, Ultra-High Pressure, Ultra-High Temperature and Ultimate Analysis, were designated as COE areas inasmuch as the Institute has engaged in them for many years. The term Ultra-High Pressure was used in the usual way and in this realm of study, syntheses of new high-pressure materials are conducted on the basis of development in ultra-high pressure techniques. The term Ultra-High Temperature, however, was applied here in a special way in association with nonconventional methods which make use of discharge plasma, ion beams and other activation techniques for the synthesis of diamond and c-BN films having highly

functional properties. The term Ultimate was also applied in a special sense to mean extremely fine and local in space and highly sensitive with respect to energy. Studies in Ultimate Analysis focused mainly on crystal structure, chemical composition and the electronic structure of ultra-fine space, such as local areas in bulk, grain boundary and surface. Systematic coordination of these three fields of study was expected to result in the creation of advanced materials, the development of basic materials science and general activation of NIRIM research.

As a means to enable openness to outside researchers and attain full research assessment and dissemination capabilities, certain policies have been adopted, such as introducing fellowship programs, establishing an advisory committee and holding an annual international symposium.

In the project, world-class instruments were introduced and proper research management was carried out. Many outside researchers participated in the Project including 54 COE Research Fellows and 40 Short-term Foreign Researchers and five International Symposiums and three Advisory Committee Meetings were held during the Project. Many excellent research accomplishments were made, and consequently NIRIM is approaching towards the level of a Center of Excellence.

第1章 研究の概要および構成

1. 1 はじめに

COEは、Center of Excellenceの略称であり、世界的レベルの研究員や優れた施設と研究支援体制を有し、国際性、開放性、研究成果の発信力において比類のない、世界で指導的な研究所のことである。平成5年度に、科学技術庁はCOE育成プロジェクトに着手したが、このプロジェクトでは、選ばれた国立研究所は、最初の5年間に科学技術庁の援助を受け、研究所が総力を挙げて、10年以内にCOEとなるよう努力する。無機材研は、COE育成プロジェクトの対象機関の一つとして、1993年に選ばれた。

無機材研では、長年取り組んできた超高压、超高温、超微細の3つの研究分野をCOE化対象領域として指定した。「超高压」という言葉は通常の意味で使われており、新たに定義をする必要はない。この研究領域では、新しい高压材料の合成が、超高压技術の開発成果に基づいて実施される。しかし「超高温」という言葉は、特殊な意味で使われており、高度に機能的な特性を持つダイヤモンドおよびcBN(立方晶窒化ホウ素)薄膜を合成するために放電プラズマやイオンビームなどの活性化技術を利用する従来にはなかった方法に関連している。「超微細」という言葉も特殊な意味で使われており、空間的にきわめて微細かつ局所的で、エネルギーに対しても非常に敏感であることを意味している。「超微細」の研究では、固体、結晶粒界、表面の局所領域といった超微細な空間における結晶構造、化学組成、電子構造を主に研究する。この3つの研究分野を系統的に展開すれば、先端材料を創り出すことができ、基礎材料科学を発展させることができ、さらには無機材研の研究を全体的に活性化させることができるものと期待される。

無機材研では、COE育成プロジェクトを、次世代先端材料を創り出し、セラミックスおよび無機材料の分野で指導的な研究所となるための能力を拡充する最高のチャンスと見なしている。したがって、本プロジェクトは無機材研の最も重要な取り組みの一つであり、予算、人員、支援体制を通してあらゆる努力をする必要がある。

外部研究員への開放性、研究評価機能、研究成果の発信力等を最大限に高めるために、フェローシップ制

度の導入、評価委員会の設立、毎年国際シンポジウムの開催などの措置を講じることになった。

COE育成プロジェクトは、3つのサブプロジェクトからなっている。すなわち、超高压、スーパーダイヤモンド、超微細構造解析のプロジェクトであり、これらはそれぞれ、超高压、超高温、超微細の各領域に対応している。本プロジェクトの最初の5年間に支援される科学技術振興調整費は、3つのプロジェクトのうちの中核的取り組みと見なされている超高压プロジェクトに対して充当される。超高温領域のスーパーダイヤモンドプロジェクトは、超高压プロジェクトと共に平成5年度に着手された。超微細構造解析プロジェクトは、この分野をさらに進展させることを目的に平成7年度に開始された。後者2つのプロジェクトは、COE化のための同研究所の自助努力として、無機材研独自予算によって資金調達されている。

後半の5年間、すなわち平成10年度から14年度までは、本プロジェクトは「超常環境を利用した新半導性物質の創製・材料化に関する研究」というテーマで実施されるもので、主な資金源は無機材研独自予算であり、補助的な資金源として科学技術振興調整費の支援を受ける。

1. 2 研究概要

(1) 超高压領域：サブテラパスカル超高压力発生技術の開発と新高密度物質の合成研究

近年発展の著しい超高压発生技術を材料科学に広く適用し、その発展を図ることを目的に、「サブテラパスカル超高压力発生技術の開発と新高密度物質の合成研究」を行う。そのため、世界最高レベルの静的および動的超高压装置の開発を行うとともに、これを用いて、できるだけ広範な圧力、温度条件のもとに新高密度物質の探索研究を行う。同時に、材料評価が可能な大きさの単結晶や多結晶の合成を目的に、世界最高レベルの大容量超高压合成装置を開発し、新たに探索された物質だけでなく、既存の超高压物質についても新機能性材料の創製を図ることを目的に研究を行った。

そのために、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル、二段式軽ガス銃、レーザープラズマ衝撃装置、大

容量ベルト型超高压合成装置の開発を行い、世界最高レベルの圧力、温度を発生させるとともに、材料研究に適した実験システムを構築する。また、これらの超高压装置を用いて、超高压環境で興味ある物質が期待できるB-C-N系化合物に焦点をあて、新物質の探索研究を行うとともに、ベルト型高压合成装置を用いて、ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素(cBN)など既存の超高压物質についても新機能性材料を目指して、新規合成触媒の発見や良質単結晶の育成法の開発等を計画した。

その結果、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルと二段式軽ガス銃の立ち上げを完了し、前者では100GPa/5000℃の静的超高压/高温領域の、後者では400GPa領域の動的超高压実験が可能となった。また、テラパスカル領域の動的超高压実験を目的にレーザープラズマ衝撃装置を設計、導入した。ベルト型高压合成装置についても、10GPa/2500℃領域の合成実験を可能とした。

これらの装置を用いて、ダイヤモンド構造のBC₂N、窒化ホウ素(BN)ナノチューブ、炭化珪素の新高密度相などを新たに探索、合成することができた。材料合成に関しても、市販品よりはるかに耐熱性と耐摩耗性に優れたダイヤモンド焼結体の合成、珪酸塩系やC-O-H流体系等の新しいダイヤモンド合成触媒の発見、大型高品質のcBN単結晶育成条件の確立などの成果を挙げた。

以上のように、新規導入の高压装置はほぼ計画どおり完成し、サブテラパスカルの超高压実験に供する事ができた。一方、ベルト装置は20GPaまでの高性能化を目指したが、10GPaまでしか実現できなかった。設計変更を含めて後期の重要な課題である。新物質探索研究では、ダイヤモンド構造のBC₂Nが合成できたことは大きな成果だが、現在注目されているC₃N₄については成功しなかった。出発物質を含めて最適の反応系を開発する必要がある。

(2) 超高温領域：機能性スーパーダイヤモンドに関する研究

ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素(cBN)は他の物質にない優れた性質をもち、従来の材料を凌ぐ高機能性材料としての応用が期待されている。これらの応用に不可欠な基盤的技術の開発を目的として、1) cBN薄膜合成に関する研究、2) ダイヤモンドの単結晶膜合成に関する研究、3) 評価技術に関する研究、を行う。1) においては、ダイヤモンドに比べ開発が遅れ

ているため、プラズマなどを利用した薄膜合成技術の開発を、2) においては高度な技術であるエピタキシャル成長技術、不純物制御技術の開発と表面状態の研究を、3) においては結晶性、物性などの評価・測定技術の開発を行う、等を研究目的とした。

そのために、1) cBN薄膜に関しては、プラズマCVD法、ラジカルビーム法、スパッタ法などの合成法を用いる。2) ダイヤモンドに関しては、プラズマCVD法を利用して、シリコン、ニッケル、ダイヤモンド基板上での単結晶膜合成と不純物ドーピングの研究を行う。また、振動分光法(赤外線・電子線・レーザー分光)を用いて表面状態の研究を行う。3) 評価技術に関しては、ラマン分光法、発光・吸光分光法、レーザーを利用した結晶性、発光中心の評価・測定技術を開発する等の計画に基づき研究を行った。

その結果、cBN薄膜合成では、スパッタ法によって、幅広ではあるが明確なX線回折を示すcBN薄膜が合成できた。また、レーザー照射を利用したプラズマCVD法によってwBN(ウルツ鉱型、高压相の一つ)が得られた。ダイヤモンド単結晶膜合成では、シリコン基板上での単結晶膜成長初期におけるエピタキシャル成長膜に特有の中間相の存在を見出した。また、ニッケル基板については核形成密度を高める手法を見出した。リン元素をドーピングすることにより、n型半導体ダイヤモンド膜の合成に成功した。これは、ホール効果、電気伝導の活性化エネルギー、元素分析によって確認された、リンによるn型の初めての報告である。表面状態に関しては、水素、酸素、フッ素、塩素などの吸着状態、反応性などについて新しい多くの知見を得た。評価技術開発については、深さ方向に分解能をもつ顕微ラマン分光装置を開発し、エピタキシャル薄膜、半導体薄膜を初め、多くの試料の評価に利用して新しい興味ある知見を得た。発光分光法を活用して、主として高压法で合成されたダイヤモンド中の新しい発光中心の発見に寄与した。

以上、cBN薄膜合成に関しては、基板としてcBN自身あるいは構造の近いダイヤモンドなどを基板とすることが、効率的な最適条件探索に有効であることが実証されつつあり、今後の研究はより効率化できるものと予測される。また表面に関する情報、理論解析も効率的な探索に寄与するものと予測される。ダイヤモンド単結晶膜合成については、表面吸着と不純物取り込みに関して多くの興味ある知見が得られた。n型半導体合成はその代表例である。今後は、より結晶性の高い単結晶膜合成と不純物制御を主課題に研究を行う。

また、評価技術に関しては、発光中心を主とする新しい不純物中心評価法、最高水準の結晶性の新しい評価法の開発に進む基礎を築くことができた。

（３）超微細領域：超微細構造解析技術に関する研究

科学技術の発展のため、優れた物理特性や化学特性を持つ新しい先進材料が緊急に必要であるが、これらの材料は、超高压、超高温などの極限条件において生成が可能である。このような新素材を創出するにあたっては、より先端的なマイクロ構造の特徴づけが必要である。このため、電子線やイオンビームなどのビーム技術を用いた新しい解析装置や新しい分析手法の開発が不可欠である。本研究では、電子顕微鏡やイオン散乱分光などの最先端の解析手法の開発や高度化を通じて、様々な新材料の構造評価の研究を行うことを目的とした。

新材料の評価には材料の持つ微細組織、即ち局所的な構造、局所的な組成、極表面の構造の３者を系統的に解明する必要がある。超高压電子顕微鏡、分析電子顕微鏡、二次イオン質量分光を用いて局所的な構造や組成の解析を、イオン散乱分光法や高分解能電子エネルギー損失分光法などの表面分析手法を用いて表面の構造や電子状態の解析を行った。対象とする材料は、超高压や超高温領域で合成されたB-C-N系の新物質が主である。

その結果、超高压電子顕微鏡を用いて新規な構造をもつ単斜晶窒化ホウ素BNを発見し、その高压下での生成の原因を明らかにすることができた。また、BNに微細な亀裂を導入することにより、高压相のBNの生成が促進されることも見出した。これまで、カーボン以外の組成ではその存在が知られていなかったBNのナノチューブ、BNやBC₂Nのフラーレンなどを分

析電子顕微鏡を用いて世界に先駆けて発見し、その構造や組成を解析することに成功した。また、0.3mevと言う世界最高のエネルギー分解能持つ高分解能電子エネルギー損失分光装置を開発し、それを用いてダイヤモンド表面の原子構造を精密に解明することに成功した。また、STMを用いてYB₆などの表面のクラスター構造を初めて観察することに成功した。

以上のように、超微細構造解析領域においては超高压、超高温領域と強く連携した解析研究を行い、5年間で国際一流雑誌に約120件余の論文を発表するなどの研究成果を挙げることができた。

ただ、プロジェクトの後半で導入した低温ローレンツ型電子顕微鏡(高温超電動体のピン止め点の観察目的)や超低速粒子表面動的解析装置(表面反応の観察目的)については、現在装置が稼働し始めた段階であり、これらの新しい装置を用いた研究は後期の重要な課題である。なお、プロジェクトで導入を予定していた原子識別電子顕微鏡(原子の種類や化学結合状態の高分解能での画像化観察目的)については、後期のプロジェクトで装置の導入を図る必要がある。

1. 3 構成員

超高压プロジェクトは超高压力ステーション(HPS)が担当し、スーパーダイヤモンドプロジェクトは先端機能性材料研究センター(RCAM)が担当した。超微細構造解析プロジェクトは5つの研究グループに所属する数名のメンバーによって着手されたが、平成8年に、プロジェクトを推進するための中核グループとして超微細構造解析ステーション(ABS)が設置された。本プロジェクトに参加したメンバーを表1.1-1.3に示す。

表1.1 超高压領域の研究員（#領域リーダー、*サブリーダー）

氏名	所属	役職	期間	研究課題
山岡信夫#	HPS	総合研究官	93-97年度	プロジェクト総括責任
竹村謙一*	HPS	主任研究官	93-97年度	DAC/レーザー
遊佐 斉	HPS	研究員	94-97年度	DAC/レーザー
関根利守*	HPS	主任研究官	93-97年度	衝撃圧縮
小林敬道	HPS	研究員	94-97年度	衝撃圧縮
赤石 實*	HPS	主任研究官	93-97年度	材料合成
神田久生	先端セ	主任研究官	93-97年度	材料合成
谷口 尚	HPS	主任研究官	93-97年度	材料合成
三島 修	HPS	主任研究官	93-97年度	材料合成

表1.2 超高温領域の研究員（#領域リーダー，*サブリーダー）

氏名	所属	役職	期間	研究課題
佐藤洋一郎#*	先端セ	総合研究官	93-97年度	評価技術の開発
守吉佑介	先端セ	総合研究官	93年度	cBN薄膜の合成
松本精一郎*	先端セ	主任研究官	93-97年度	cBN薄膜の合成
佐藤忠夫	第3G	主任研究官	93-97年度	cBN薄膜の合成
小松正二郎	先端セ	主任研究官	93-97年度	cBN薄膜の合成
畑野東一	先端セ	主任研究官	93-97年度	cBN薄膜の合成
田中耕二	先端セ	主任研究官	93-97年度	cBN薄膜の合成
三重野正寛	先端セ	研究員	93-97年度	cBN薄膜の合成
加茂睦和*		特別研究官	93-97年度	ダイヤモンド薄膜の合成
安藤寿浩	先端セ	主任研究官	93-97年度	ダイヤモンド薄膜の合成
岡田勝行	先端セ	主任研究官	93-97年度	ダイヤモンド薄膜の合成
小泉 聡	先端セ	研究員	94-97年度	ダイヤモンド薄膜の合成
S. Lawson	先端セ	研究員	93-94年度	評価技術の開発
関田正美	第6G	総合研究官	96-97年度	評価技術の開発
石垣隆正	先端セ	主任研究官	93-97年度	評価技術の開発
渡邊賢司	先端セ	研究員	94-97年度	評価技術の開発
X. Fan	先端セ	研究員	97年度	評価技術の開発
末原 茂	第9G	研究員	94-96年度	評価技術の開発

表1.3 超微細領域の研究員（#領域リーダー，*サブリーダー）

氏名	所属	役職	期間	研究課題
板東義雄#*	ABS	総合研究官	93-97年度	局所組成分析
堀内繁雄*		特別研究官	93-97年度	局所構造解析
松井良夫	第4G	主任研究官	93-97年度	局所構造解析
羽田 肇	第1G	主任研究官	94-97年度	局所組成分析
左右田龍太郎*	ABS	主任研究官	94-97年度	極表面解析
相沢 俊	第12G	主任研究官	94-97年度	極表面解析
速水 渉	第12G	研究員	94-97年度	極表面解析
D. Golberg	ABS	主任研究官	97年度	局所組成分析
三留正則	ABS	研究員	97年度	局所組成分析

所属・役職は参加最終年度におけるもの。HPS：超高圧ステーション、先端セ：先端機能性材料研究センター、ABS：超微細構造解析ステーション。

1. 4 執筆担当

本報告書は、3 領域のリーダー（超高圧：山岡，超高温：佐藤（洋），超微細：坂東）がそれぞれの領域研

究者の研究をまとめ、更に本プロジェクトの総括責任者である山岡が全体をまとめた。

第2章 超高压領域の研究

2.1 研究目的

超高压状態は原子間距離を圧縮し、新たなより強固な化学結合が形成されるので、高密度の未知物質が発見される可能性が大きい。このため超高压は、材料科学において本質的に有望な研究分野を提供している。しかし現在のところ、超高压で合成された多くの化合物のうち、実用化されているのはダイヤモンドとcBNだけである。その理由の一つは、今日の先端超高压技術が地球物理学と固体物理学の分野で主に利用されており、材料科学の分野ではほとんど利用されていないということである。この観点から、本プロジェクトでは材料合成研究を最先端の静的および動的超高压技術を活用し広範囲の圧力と温度で行い、高压材料科学という新しい分野を確立することを目的とする。

このように、超高压領域では、材料科学に適した最先端の超高压技術を開発し、その技術を適用することによって新しい高密度物質を合成することを研究目標とする。

2.2 研究計画

(1) 超高压技術の開発

サブテラパスカル領域の超高压が発生する静的および動的超高压装置の開発が計画された。前者は、レーザー加熱システムと組み合わせたダイヤモンドアンビルセル、すなわちレーザー加熱DAC装置を開発するものである。後者は、二段式軽ガス銃とレーザー駆動衝撃発生装置とからなっている。材料の合成のために大容量空間で最高20GPaの圧力を実現するため、ベルト式装置の開発も計画された。（注：サブテラパスカルは、0.1～1TPa（テラパスカル）の圧力領域で、100～1000GPa（ギガパスカル）の圧力、およそ100万気圧～1000万気圧に相当する。）

a) レーザー加熱DAC装置

合成実験向けに超高压高温を実現するためのレーザー加熱DACシステムの導入が計画された。このシステムでは、DAC内で加圧された試料をYLFまたはCO₂レーザーで加熱し、世界最高レベルのサブテラパスカル領域の圧力と数千度Cの温度を同時に発生させる。そのために、加熱用のレーザービーム、試料のその場観察、

圧力と温度の測定等が可能な光学システムの開発が計画された。同時に、加圧されたガスを圧力媒体または反応物としてDACに送り込むための技術、そしてその中で合成されたきわめて少量の試料を分析するための技術の開発も計画された。

b) 衝撃圧縮装置

本プロジェクトでは、まず二段式軽ガス銃を導入し、10-25gの飛翔体により最高毎秒7kmの衝撃速度と300GPaの衝撃圧力を実現するとともに、衝撃圧縮を受けた材料の性質と挙動を研究できるようにするという計画をたてた。衝撃速度、圧力、試料密度および温度の測定技術と試料の回収技術の開発も計画された。また、プロジェクトの後半にレーザー駆動衝撃発生装置の導入も計画された。この装置は、試料容積は極端に小さくなるが、はるかに高い衝撃圧力(1TPaを超える)が実現できるというものである。

c) ベルト型超高压装置

無機材研では、20年以上にわたってベルト型装置の開発を行っており、8GPaの領域でダイヤモンドやcBNを始めとする材料合成研究に活用されてきた。本プロジェクトでは、内部ヒータ（この中で試料が合成される）の長さを16mm以上、内径を12mm以上という条件を設け、装置の形状と材料を改良し、圧力媒体、ガスケット、増圧板などの試料構成部品を最適化することによって圧力を20GPaにまで高めることが計画された。

そのために、2種類の装置の開発が計画された。1つは、10GPa領域を目的にシリンダー口径44mmのFB40H装置で、他の1つは、最高20GPaが発生可能な口径60mmのFB60H装置である。

(2) 新高密度物質の探索

サブテラパスカル、数千度Cの広範囲の超高压高温環境において、未知物質の探索を行う。静的及び動的超高压装置を利用するので、数時間からサブマイクロ秒までの反応時間と最高10¹⁰℃/秒という急速な急冷速度のもとで合成実験を行う。

レーザー加熱DAC装置は試料空間が極端に小さいた

め、材料合成には最近までほとんど活用されてこなかった。しかし、極限条件下における新物質合成という観点から見ると、この装置を使って始めて実現できる超高压高温領域は非常に興味深い。電子顕微鏡、レーザービーム、シンクロトロン放射を使った最近の分析技術の発展のおかげで、レーザ加熱DAC装置で合成されるごく微量の物質でも今日では同定し評価することができる。X線あるいは可視光線によってDAC内部での反応または相転移をその場観察することもできる。希ガスを圧力媒体として使った場合、非常にクリーンな環境下で合成実験を行うことができる。固体と水、水素、窒素、酸素などの流体との多様な環境下で合成実験を行うこともできる。これらの課題は、レーザ加熱DAC装置を利用することを前提に計画された。

一方、衝撃圧縮でも、新しいあるいは未知の物質の合成が可能な超高压条件が実現される。高压下で安定な相だけでなく、通常環境まで急冷することのできる準安定の物質も期待でき、きわめて興味深いテーマである。利用する動的圧力としては、レーザー駆動衝撃発生装置を導入することにより1TPaを超える領域まで考える。

対象物質は、元素、酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金など特に限定しない。その中でも本プロジェクトで特に取り上げるのは、B-C-N系物質である。この系では、ダイヤモンド構造を持つ化合物を黒鉛構造のB-C系あるいはB-C-N系化合物から新たに合成することが期待できる。計算からダイヤモンドとほぼ同じ硬さをもつと期待される C_3N_4 などの新しい化合物の合成も予定している。

(3) 材料合成

レーザ加熱DACまたは衝撃圧縮装置によって合成された新しい化合物の特性を明らかにし、その実用化の可能性を評価することは大切である。それには、大量の粉末やある程度の大きさをもつ焼結体あるいは単結晶を合成する必要がある。そのため、大容積ベルト型超高压装置を使った材料の合成を計画した。

また、ダイヤモンドやcBNなど既知の高压物質の特性と機能を向上させた新機能材料を創造するための研究も計画された。

例えば、ダイヤモンドについても、以下のように多くの研究課題が残されている。(1)天然ダイヤモンドと類似の方法でダイヤモンド結晶を合成すること(天然ダイヤモンドは、上部マントル内部のケイ酸塩一流

体系中で生成されたと考えられている)、(2)天然ダイヤモンドには「バラス」と言われる純粋で半透明な多結晶ダイヤモンドが産出するが、これと同様のものを合成すること(この種の純粋な高密度の多結晶質ダイヤモンドは、いまだ合成されたことがない)、(3)窒素含有量の多い(およそ1%)ダイヤモンド結晶を合成すること、(4)n型半導体単結晶を合成すること、などがそれである。

2. 3 研究の成果

(1) 超高压装置の開発

a) レーザ加熱DAC装置

レーザ加熱DACシステムが設計、導入された。試料加熱用の CO_2 レーザおよびYLFレーザ、圧力測定用のアルゴンイオンレーザ、DAC試料からの輻射スペクトルを測定する温度測定システム、および試料の直接観察等が可能な光学システムが完成した。光化学的反応を促進させるため、エキシマレーザの光学システムも導入された。融解や相変化など非常に急速な現象を観察するため高速度カメラも導入した。

本システムをサポートすべく、加圧圧縮したガスをDACに送り込むための装置も導入し、最高200MPaにまで加圧した H_2 、He、 N_2 、Ar、Xe、Neを圧力媒体あるいは反応物として導入できるようにした。さらに、レーザ加熱DAC装置内で合成される最小10mmまでの微量の試料の構造分析のため、3軸粉末X線マイクロ回折計も設置した。温度測定の信頼性を高めるため、レーザ加熱DACの試料の温度分布と加熱・冷却速度とを算出するためのコンピュータシミュレーション方式が開発された。

その結果、実験システムは事実上完成し、100GPaの圧力と5000℃の温度を実現できた。本装置をテストするため、各種の実験を行った。たとえば、黒鉛→ダイヤモンド直接変換実験、窒化ホウ素(BN)の融解実験、BNナノチューブの合成実験、ホウ素(B)と窒素(N_2)を出発物質に用いたcBNの合成実験、Inと高压相Sbを出発物質としたInSbの合成実験、CsIの相転移実験などである。その結果、本システムはDAC内部の超高压高温環境下における合成実験や相転移実験に十分利用できることが確認された。

b) 衝撃圧縮装置

平成5年度に、二段式軽ガス銃衝撃圧縮装置が導入された。それ以来、実験装置としての能力と最適条件を模索すべく努力が払われた。その結果、駆動ガスと

して H_2 を使い最大400gの火薬を燃焼させ、6.5km/秒の衝撃速度を達成することができた。発生圧力は約400GPaである。この衝撃速度は、目標値に近づいている。

衝撃圧縮状態にある物質のその場観察の測定技術に関しては、高速度カメラと傾斜鏡によって衝撃速度と粒子速度とを測定して状態方程式を決定し、衝撃を受けた試料からでる輻射スペクトルを測定し衝撃温度を測定する光学システムを完成した。衝撃圧縮を受けている試料の構造解析が可能なラマン分光システムも開発段階にある。また、試料回収実験のため、完全な断熱膨張による新しい急冷法が開発された。

当初の計画どおり、平成8年度と9年度に、1TPa領域における実験を目的にレーザ駆動衝撃発生装置が導入された。

c) ベルト型超高压装置

本プロジェクトの開始時点で、長さが16mm、内径が12mmの内部ヒータをもつ10-20GPaのベルト型超高压装置の開発が計画された。このために、シリンダー口径が44mmのFB40H装置と口径60mmのFB60H装置の大型ベルト装置が、それぞれ10GPaと20GPa領域向けに採用された。しかし、装置のコア材料に用いられるWC/Co系超硬合金の強度はサイズが大きくなるに従って低下し、コアの寿命は8 GPa領域においてでさえ短くなった。コア材料のサイズ効果を解決することができず、当初の計画を変更せざるを得なかった。そこで、試料空間は計画よりも小さくなるが、10GPa領域向けに口径32mmのFB30H装置を採用した。その結果、長さ12mmで内径8mmの内部ヒータをもつ10GPa領域の超高压装置が開発された。

内部ヒータとして使用している黒鉛チューブは、10 GPa領域で2000℃を超える条件に長時間さらすとダイヤモンドに変化してしまうため、ヒータとして使えなくなる。そこで、ヒータ用新素材を開発する必要があるが、そのため、高融点金属からセラミックスまでの数種類の材料を試した。その結果、ヒータ材料として仮焼したTiCチューブを使うことによって2000℃の温度を実現することができた。

(2) 新高密度物質の探索

ベルト装置を使って、8 GPa、2000℃領域でB-C-Nの系の新高密度物質探索実験が行われた。その結果、通常条件で黒鉛構造を持つB-C-N系化合物を高圧高温処理することにより、 BC_2N はダイヤモンドとcBNに共

存して、新しいダイヤモンド構造を持つ高压相 BC_2N に変化し、 BC_3 は、 $4BC_3=11C(\text{ダイヤモンド})+B_4C$ という反応が生じ高密度相に変化した。更に、圧力を10GPaに上昇させると、高压相 BC_2N のほとんど単相が得られた。ただし、再現性に問題が残っている。

本プロジェクトで新たに導入されたレーザ加熱DAC装置を使って、いくつかの合成実験も試みられた。その結果、窒化ホウ素(BN)の系において、黒鉛相(hBN)、ダイヤモンド相(cBN)、そして液相という3つの相の共存点が10GPa前後にあること、hBNもcBNとともに分解せずに一致溶解すること、そしてcBNにレーザビームを照射すると「BNナノチューブ」が生成するということがわかった。

二段式軽ガス銃を使った合成実験も実施した。その結果、六方晶および立方晶の炭化ケイ素(α -および β -SiC)が、約100-120GPaにおいて高密度相に変化した。この構造は、B-C-N系材料のポストダイヤモンド構造の候補の1つと考えられるNaCl構造と考えられる。

超高压下の元素の挙動についての知識は、高压合成研究にとって不可欠である。この観点から、室温下でDACを使って元素の圧縮率と結晶構造を求め、基本データとして収集した。たとえば、ZnとCdの高压X線回折実験を最高180GPaの条件で実施し、軸率 c/a の体積依存性が $c/a=\sqrt{3}$ で勾配を変えることを見出した。これは、フェルミ面の形態的な変化に対応していると見なされる。Csの高压X線回折実験を最高210GPaまでの条件で行い、本プロジェクトでdhcp構造を持っていることが明らかになったVI相が210GPaにおいてもまだ存在することがわかった。

新しい物質を探索するにあたっては、熱力学的アプローチも重要である。この観点から、高压・高温条件下で2つの多形を持つ非晶質水(H_2O)をモデル物質として採用した。低密度非晶質水と高密度非晶質水間の相関係を詳しく調べ、液体と非晶質相との関係について提案した。

(3) 材料合成

新しい高機能の超硬質材料創製を目的に、ベルト型超高压装置を使って、6-8GPa、1500-2300℃という圧力-温度領域で、主にダイヤモンドとcBNについて合成研究を行い、以下のような成果が得られた。

i) リンがダイヤモンド合成触媒として作用することを明らかにするとともに、リンをドーピングすることによりn型半導体ダイヤモンドの合成を試みた。ESR

(電子スピン共鳴)測定の結果、リンはダイヤモンドにドーピングされていることがわかったが、これまでのところ結晶はn型半導体としては確認されていない。

ii) 天然ダイヤモンドの生成過程を究明し新しいダイヤモンドの合成プロセスを開発するため、ダイヤモンド合成触媒を珪酸塩の中で探索した。その結果、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ と $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系およびキンバーライトが触媒として使えるということがわかった。さらに、水(H_2O)と蓚酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)も、ダイヤモンド合成触媒として作用することがわかった。これらの化合物は、地中に大量に含まれていると思われるC-H-O系だけで出来ているので、この結果は、天然ダイヤモンドの生成過程について貴重な情報を提供する。

iii) 耐熱性多結晶ダイヤモンド(PCD)を、炭酸マグネシウムと炭酸カルシウムを焼結助剤に使うことで合成することができた。得られたPCDは、 1400°C でも高い耐熱性を示した。これは金属を焼結助剤とする市販PCDよりも約 500°C も耐熱性が高い。

iv) 高圧合成後さらに熱処理することにより、ダイヤモンド結晶の光学特性と不純物について研究した。その結果、Coはダイヤモンド格子に不純物として入りNiと同様に光学中心となること、窒素、ホウ素、ニッケル、コバルト等の不純物量は成長温度に影響を受けること、窒素の凝集速度はNiとCoという共存不純物に依存すること、等を明らかにした。

v) 温度差法により約2 mmのダイヤモンド種結晶の上にcBNの単結晶を成長させた。そして、成長速度や成長結晶の性質に及ぼす温度圧力条件や種結晶の効果を明らかにした。Be、SおよびSiなどの不純物をドーピングし、成長挙動の変化を調べた。

2. 4 成果と研究計画との比較

(1) 超高压技術の開発

a) レーザ加熱DAC装置

レーザ加熱DACの実験システムは計画どおりほぼ完成し、現在、サブテラパスカル、数千度Cの高圧、高温実験に利用されている。利用する過程で、実験システムは大きく改善されるものと思われる。

b) 衝撃圧縮装置

二段式軽ガス銃に関して、水素を駆動ガスに使用することにより、飛翔体衝撃速度は目標値である7 km/

秒に非常に近い6.5km/秒に達した。衝撃圧縮を受けている試料の圧力-体積-温度の関係は、高速度カメラと放射スペクトルによって決めることができる。システムは計画どおり事実上完成しており、現在、衝撃実験に使われている。1TPa領域向けのレーザー駆動衝撃発生装置の立ち上げも、計画どおり平成9年度に導入が終わり、9年度末までに、10ナノ秒のパルス幅で120Jのレーザ出力を実現させる予定である。

c) ベルト型超高压装置

上述したように、当初の計画では、大型のFB40HとFB60Hベルト装置を用いて、比較的大きな試料空間に10-20GPaの圧力を発生することのできるベルト装置を開発することになっていた。しかし、WC/Co系超硬合金製のコア材料の強度がサイズが拡大するとともに低下したので、この計画はまだ実現していない。当初計画を実現するには、従来から採用してきた小型装置からの相似性に基づくアプローチ以外の新しい設計概念が必要である。本課題は、プロジェクトの後半5年間に取り組む予定である。

(2) 新高密度物質の探索

すでに述べた通り、いくつかの実験は成功した。特筆すべきは、ダイヤモンド構造をもつ BC_2N の合成である。 C_3N_4 の合成も試みたが、得られた物質は結晶質ではなく、硬質ではあったが非晶質であった。これらの研究はベルト装置によって実施した。今や、レーザー加熱DACと二段式軽ガス銃装置というサブテラパスカル領域用の超高压装置が利用できるようになったので、新しい高密度物質を探索する研究が可能になった。前者を使ったBNナノチューブの合成や後者を使った高圧相SiCの合成がその例である。したがって、新高密度物質の探索研究は、本プロジェクトの後半5年間に本格化されるだろう。

(3) 材料の合成

新しい機能性材料の創製を目的に、主にダイヤモンドやcBNについて合成実験を行い多くの成果を得た。しかし、新しい高密度物質の材料化はまだ実現しておらず、プロジェクトの後半での主な課題となるであろう。

第3章 超高温領域の研究

3.1 研究目的

本領域では、平成5年度にダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素(cBN)を中心とした5ヶ年研究計画「スーパーダイヤモンド・プロジェクト」を開始した。すでに述べたように「超高温」という言葉は、ダイヤモンドとcBNとの合成において重要な役割を果たす放電プラズマやイオンビームなど、高いエネルギーを利用した新しい合成手法の特徴を表わしている。

本計画はダイヤモンドが機能性材料として多様で優れた性質をもった素材であること、特に電氣的、光学的な性質から従来の材料を凌ぐ半導体材料、あるいはオプトエレクトロニクス材料として有望な性質をもっていることに基づいている。ダイヤモンド研究においては、これらの応用に不可欠な基盤技術としてエピタキシャル成長と不純物ドーピングを中心的課題として設定した。この研究では、化学気相法(CVD法)を合成法の基本としている。もう1つの課題物質であるcBNは、ダイヤモンドに似た結晶構造を持っているが、これもダイヤモンドと同様に将来の機能性材料として有望である。これを実現するため、気相合成ダイヤモンドと同等の品位を持つ薄膜や結晶を合成することができ(高压法ではない)新しい合成法を開発することを目標としている。

スーパーダイヤモンドプロジェクトの主要な方向は、(1)cBNについては、相の単一性と結晶性において気相合成ダイヤモンドに匹敵するcBNの合成法を開発すること、(2)ダイヤモンドに関しては、エピタキシャル成長技術とより包括的な不純物制御技術を開発することである。

3.2 研究計画

(1) cBN合成に関する研究

物理蒸着法(PVD法)、化学気相法(CVD法)についての研究を同時に進めている。これにより、これら異なった方法による試料を共通の方法で評価・特性づけることができ、その結果、異なった手段によって得られた試料の性質の差異をよりよく理解し、それぞれの方法の長所、短所を明かにすることができる。

(2) ダイヤモンドのエピタキシャル成長に関する研究

ここでの第一の目標は、ニッケル、炭化ケイ素、シリコンなどの非ダイヤモンド基板上に単結晶ダイヤモンド薄膜を成長させるための技術(エピタキシーあるいはエピタキシャル成長技術)を開発することである。ニッケルおよびニッケル合金は、他の基板と比べてはるかに格子不整合が少ないので有用と期待される。ダイヤモンド上への単結晶薄膜の成長(すなわちホモエピタキシーあるいはオートエピタキシー)についての研究も進行中である。これは低指数面(すなわち{111}, {110}あるいは{100})での成長およびドーピング条件について調べることは合成技術を高度化の上で不可欠だからである。

(3) ダイヤモンドの不純物制御に関する研究

ダイヤモンドのもつ固有の性質(あるいは純粋なダイヤモンドの本質的特性)は、特異で大変有用である。しかし、半導体としての性質、あるいは可視域から紫外域に至るさまざまな波長での発光性(これは、不純物を導入して初めて実現できる)などの特性は、固有の性質に比べ、はるかに適用範囲が広いと思われる。したがって、ダイヤモンドに光学的あるいは電氣的に活性の中心を形成する方法を開発するため、各種元素をドーピングするための系統的な研究を行っている。現在構造が解明されている発光中心の大部分が、窒素とホウ素(これらは、ダイヤモンドにおける最も盛んに研究されている不純物中心である)及び空孔に限定されている。

(4) ダイヤモンドの表面化学に関する研究

表面における化学反応の研究を通して、成長機構の理解を深め、同時に本プロジェクトの合成研究を支援する目的をもっている。この研究のため、無機材研において数年間継続してきたダイヤモンド粉末についての赤外線吸収法による研究を継続すると共に、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)および和周波(SFG)分光法とが可能な表面解析システムを用いた単結晶表面の研究を行う予定である。単結晶表面の振動スペクトルの測定は、常温および真空条件下で行う予

定である。さらにSFG分光法によって、気相成長条件下でダイヤモンド表面のその場観察を試みるつもりである。

(5) 評価技術の開発に関する研究

この研究の中心は、ダイヤモンドとcBNとが持っている光吸収・発光スペクトル、半導体性などの光学・電気特性に関連して、この2つの物質を特徴づけるためのシステムを設計・統合することに置く。この計画によって得られた試料の評価と物性測定についても計画内である。

3. 3 研究成果

(1) 窒化ホウ素(cBN)合成に関する研究

a) バイアス制御式スパッタリング法(PVD法の一つ)

ホウ素のターゲットと窒素・アルゴン混合気体とを使って、600℃近くまで加熱されたシリコン上にバイアス制御式スパッタリングを行うことにより、大部分がcBNから成る厚さ200-300nmの薄膜を得た。線幅は広いが、報告されているcBNのX線回折線のすべてを観測することができた。薄膜は、10-20nmのcBN粒子と、結晶粒界にある少量の六方晶系の窒化ホウ素(hBN)から成っていることが、透過電子顕微鏡観察によってわかった。明瞭なcBNの電子回折パターンも観察された。薄膜について観察されたX線回折線のずれは、応力によるものとして説明できる。

b) 化学ビーム析出法(CVD法の一つ)

層状構造をもつ菱面体窒化ホウ素(rBN)と六方晶窒化ホウ素(hBN)、また立体構造をもつウルツ鉱(wBN)とに対応する電子回折パターンを示す薄膜が、ジボラン(B_2H_6)、アンモニア(NH_3)および水素ガスを原料としたラジカルビーム源を用い、異なった条件下でシリコン基板上に析出することを示した。今後の研究によってさらに、cBN析出に有利な条件が見出だされるものと期待される。

c) レーザを使った高周波(RF)プラズマCVD法

エキシマレーザ(Ar-F)による紫外線照射と組み合わせた容量結合プラズマCVD法によって、独特の形態をもつ窒化ホウ素の薄膜が形成された。照射領域内では入射レーザービームに向かって成長する針状の析出物が認められ、照射を受けていない領域では滑らかな膜が観察された。薄膜全体のX線回折により、hBNお

よびwBNのものと見られるピークが確認された。これら一連の実験により、析出速度と形態、構造に対してレーザ照射が及ぼす明瞭な効果が実証された。レーザ照射・ガス組成・基板温度などの適切な組み合わせによってcBN形成に有利な条件を見つけ出すことが可能であると期待される。

d) プラズマCVD(誘導結合型低圧RFプラズマCVD)ジボラン、窒素、アルゴンのガスを使って、RF(高周波、13.5MHz)式プラズマCVD法により、cBNに特有の赤外吸収スペクトルを示す薄膜を得た。cBNのピークとhBNのピークとの比率はRF出力および負のバイアス電圧に依存することがわかった。

e) イオン蒸着(PVD法の一つ)

DCプラズマによる窒素ガスの活性化と電子銃を使った加熱によるホウ素蒸発とを組み合わせる方法によって、室温から800℃の基板温度範囲でシリコン基板上に窒化ホウ素の薄膜を析出させた。300℃以下の条件で作成した薄膜は非晶質であり、hBNを含む300℃以上の基板温度で得た薄膜よりも硬かった。非晶質の薄膜は、800℃までの熱処理によってもほとんど構造変化を示さなかった。この構造的な安定性は、ダイヤモンド状炭素(DLC)膜が約400℃を超えると構造変化を起こし、硬さを失うことと対照的であり、応用上有利な性質である

f) 溶液成長

原料として使用する物質同士の反応によって溶剤(溶媒と同義でフラックスとも呼ばれる)が形成される原料系から、菱面体窒化ホウ素(rBN)を溶液成長によって合成した。その一例として、 $NaBH_4 + NH_4Cl \rightarrow BN + NaCl + 4H_2$ という反応があるが、この場合の溶剤は塩化ナトリウム(NaCl、融点800℃)で、塩素は通常生成するhBNの代わりにrBNが生成するための反応に重要な役割を果たしていると考えられる。これまでの研究成果を指針として、各種出発材料を使うことによって、液相からのcBN合成に関する実験を開始した。

(2) ダイヤモンドのエピタキシャル成長に関する研究

a) シリコンおよびニッケル基板上の成長

他の実験機関で開発された「バイアス結晶核生成法」と呼ばれる方法を利用して、シリコン上のエピタ

キシャル成長実験を行なった。約1 μm の深さ解像度を持つ顕微ラマン分光計による観察から、エピタキシャル成長膜には通常の薄膜(多結晶膜)には見られない新しいラマンスペクトルが観測され、シリコンとダイヤモンド薄膜の境界に新しい相が存在することが示された。ニッケルについては、従来よりもはるかに高い結晶核形成密度を得ることのできる基板前処理法を見出だした。

b) 基板表面上の核形成の理論的解析

基板表面の吸着エネルギー(E_a)及び拡散の活性化エネルギー(E_d)が基板表面の曲率に依存するというギブズ=トンプソンの理論をダイヤモンドの気相成長に適用した。成長に寄与する主要な活性分子種であるメチルラジカル(CH_3)について理論計算を行ない、基板上の凹みの曲率半径がnmオーダー以下の領域になると、凹み内ではラジカル濃度が大きく増大し、結晶核形成の確率が増大することが示された。

(3) ダイヤモンドの不純物制御に関する研究

a) リンドープによるn型半導体ダイヤモンドの成長

マイクロ波プラズマCVD法により、フォスフィン(PH_3)ガスを原料ガスに加えることにより天然ダイヤモンドの(111)表面上にn型半導体ダイヤモンドのエピタキシャル薄膜(単結晶薄膜)を成長させた。ホール効果測定によりn型伝導を確認した。電気伝導度の温度依存性により、活性化エネルギー(E_a)が約0.40eVであることがわかった。二次イオン質量分析(SIMS)と粒子誘導X線放射(PIXE)とにより、リンの分析を行なった(PIXEは、外部グループと共同による)。この実験の成功は、ダイヤモンド結晶中への水素取り込みを抑制できたことにありと考えられる。今回の結果はn型ダイヤモンドについてホール効果、電気伝導度の温度依存性、不純物分析など必要なデータをすべて備えた初めての報告である。

b) シリコン、ホウ素、水素のドーピングに対する気相中の酸素影響

シリコン(Si)、ホウ素(B)および水素(H)のドーピングに対する酸素ガス、水蒸気の影響を調べるため、マイクロ波プラズマCVD法による一連の実験を行った。気相中の酸素はドーピング減少の効果を持ち、シリコンの場合に最も顕著な効果が見られ、ホウ素および水素の場合にも認められた。シリコンは石英ガラス製試料ホルダー、同じく石英ガラスでできた反応室の壁

に由来するものであり、水素は原料ガスから、ホウ素はp型半導体合成のために加えたジボランガスに由来する。低下に対する影響は、 $\text{Si} > \text{B} > \text{H}$ という関係にある。ダイヤモンド格子への酸素そのものの組み込みは殆ど認められず、無視できる濃度であった。

c) 金属元素のドーピング

十分に高い蒸気圧を持つ有機金属化合物とハロゲン化金属とを原料ガスに加えて、金属元素をドーピングする第一段階として、シクロペンタジエニル化合物(メタロセン)を使った遷移金属ドーピングについての実験を開始した。

(4) ダイヤモンドの表面化学に関する研究

ダイヤモンドについての研究に加えて、合成研究を支援するためにcBNについての実験も行った。

a) 微細ダイヤモンド粉末を試料としたFTIR分光法、TPD、RGAによる研究

比表面積が約20 m^2/g のサブミクロンサイズのダイヤモンド粉末試料を用い、フーリエ変換赤外線(FTIR)分光法、反応ガス分析(RGA)法および熱脱離(TPD)法によって、ダイヤモンド表面への各種ガス状元素の化学吸着、反応および熱脱離についての系統的研究を行った。

調べた表面化学吸着元素は、水素(H)、重水素(D)、酸素(O)、フッ素(F)、塩素(Cl)、窒素(N)およびその他の官能基である CH_x 、 CF_x 、OH、 NH_2 などである。H、D、OおよびFが化学吸着した表面は安定で、少なくとも常温においては、空気に触れてもスペクトルに影響を与える変化は認められなかった。一方、塩素化された表面は反応性が高く、例えば水蒸気およびアンモニアと反応し、-OHおよび -NH_2 と置換されることが示された。

b) HREELSおよびSFG分光法による単結晶の研究

高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)および和周波生成(SFG)分光法を用いた単結晶表面の化学吸着構造に関する研究を専門家グループと共同を行った。水素化した表面の(111)および(100)表面についての研究により、水素化した(111)表面にメチル基(CH_3)が存在していることが初めて明らかとなった。また、我々自身も単結晶表面を研究するためHREEL、SFG分光法、およびプラズマ反応器を組み合わせた独自の試料処理・測定システムを導入した。SFGシステムにつ

いては、波数領域が 3000cm^{-1} の範囲(ここにC-H伸縮モードがある)から 1500cm^{-1} の範囲にまで拡大し、それによって酸素の化学吸着状態についての観察が可能な段階となった。

c) LEEDおよびAESによるcBNの予備研究

高圧合成cBN単結晶を用い、低速電子線回折(LEED)およびオージェ電子分光法(AES)によってcBNの表面についての予備研究を行った。水素処理による(111)表面には、 (1×1) の構造を示す回折パターンが観察され、(100)には (2×1) が観察された。このような規則構造を実現できる表面処理の条件範囲は、(100)表面の方が(111)表面の場合よりも狭いということがわかった。オージェ損失ピークの解析から、いずれの場合にも表面がcBN構造を維持していることが示された。

d) cBNおよびダイヤモンド表面の理論的研究

反応機構の理論的研究から合成への取り組みを支援すべく、B-N-H系およびC-H系のクラスターモデルについて、分子軌道(MO)によってcBNおよびダイヤモンドの水素化表面の理論的解析を行った。cBNについては、(100)表面におけるN-H結合は安定であるが、光励起によって水素脱離が促進されることを示した。ダイヤモンドについては、水素化(111)表面におけるクラスターモデルの計算により、電子捕獲によってアニオンのサイトを形成することにより、空きサイトを大いに安定化すること($1.5\text{--}1.9\text{eV}$)ができることがわかった。アニオンのサイトが存在することにより、メチルラジカルの吸着確率が増加し、それによって成長のメカニズムに影響が及ぶことが予測される。

(5) 評価技術の開発に関する研究

a) 分光システム

ダイヤモンドや窒化ホウ素の薄膜を評価するために必要な、深さ方向に約 1mm の分解能を有する共焦点光学系をもつ顕微鏡ラマン分光光度計を導入した。また光中心の探索と特性づけに必要な光ルミネセンス(PL)用分光システムを導入し、 $220\text{--}900\text{nm}$ の波長範囲における光中心についての研究に使用している。更に、試料の結晶性を評価するための1つの手段として、光屈折(フォトリフラクティブ)効果によってキャリアの寿命を測定するための装置の整備に着手した。

b) 試料調製用の集束イオンビーム(FIB)装置

透過電子顕微鏡観察用の試料を調製するため、集束イオンビーム(FIB)装置を導入した。この装置は、試料の任意の個所から薄い試料を切り出すとき(特に2つの異種材料が接触する結晶粒界で断面試料を切り出すとき)に有効である。

c) エピタキシャル薄膜の顕微鏡ラマン分光法による研究

上記顕微鏡ラマン分光計器を用いて、シリコン基板上に成長させたエピタキシャル薄膜についてラマンスペクトルを測定し、シリコン基板とダイヤモンド薄膜との境界領域に新しいラマンスペクトル(1000cm^{-1} から 1500cm^{-1} の範囲)が現れることがわかった。これらの特性は、基板とダイヤモンド薄膜とがエピタキシャル関係を持っている試料にしか認められなかった。これら新しいスペクトルは、境界相あるいは応力によって誘発された現象によって発生するということが推測されるが、構造などについての結論はまだ出ていない。

d) 光中心についての研究

高圧合成あるいは気相合成(CVD)ダイヤモンドを使って、個別研究や共同研究を行い、ニッケル、コバルト、ホウ素、シリコンに起因する新しい光中心を見出した。

i) 光分光法と電子スピン共鳴(ESR)を使ってニッケル中心について一連の研究を行い、新しい電荷状態を見つけた。

ii) コバルトを触媒とした高圧法で合成されたダイヤモンドについて、 1.989eV から 2.590eV までの領域にゼロフォノン線のある新しい発光スペクトルが見い出され、コバルトに起因する発光中心と帰属した。

iii) ホウ素をドーピングした高圧合成及び気相合成ダイヤモンドに、 4.6eV を中心とする新しい発光バンドが観察された。この発光は約 130K で発光強度が最大となる。その温度依存性は未知の捕獲中心に関連していると推論された。

iv) シリコンを加えた金属触媒を使って高圧条件下で合成されたダイヤモンドについての観測から、気相合成ダイヤモンドで見い出された 1.682eV 付近の発光・吸収中心がシリコンに関連するものであることを示す有力な証拠を得た。

v) ホウ素をドーピングしたダイヤモンドについて、秒単位という長い減衰時間を持つ発光が見い出された。 2.1eV および 2.5eV における二つの発光バンドの温度依

存性、動的挙動の解析から、活性化エネルギーが0.35eVの捕獲中心が関与していることが示された。このエネルギー値はホウ素中心の値に一致することから、ホウ素が捕獲中心となっていることが推論された。

3. 4 成果と研究計画との比較

（1）cBN薄膜合成に関する研究

計画に沿って、CVD法とPVD法による合成法実験を行った。まずPVD法によって、cBN構造の微細な結晶粒を主成分とする薄膜が得られた。

CVD法に関して、平成8年半ば以来、興味深い成果が生まれはじめたので、現在進行中の集中的な研究を通して、近い将来にcBN生成に有利な条件が見つかる見通しがついてきた。液相からの合成は、評価委員会の提案(4.3参照)に従って、従来hBNについてのみ行っていた実験を、cBNにも応用することとした。全体的に見ると、CVDダイヤモンド薄膜(少なくともその初期の段階の水準もの)に匹敵する相の単一性と結晶品位を持つcBN薄膜を得るための条件に近づきつつある。

（2）ダイヤモンド膜のエピタキシャル成長に関する研究

当初の計画では、主にシリコン、炭化ケイ素、ニッケル基板について実験する予定であったが、予備実験後は基板をシリコンとニッケルに絞ることとした。その主な理由は、炭化ケイ素基板の継続的供給が困難となったことにある。一方、ダイヤモンドの結晶核生成についての理論的研究が盛り込まれ、合成実験における核形成密度向上の指針として有用な知見が得られたことは、当初計画にない進展であった。

（3）ダイヤモンドの不純物制御に関する研究

種々の不純物元素をダイヤモンド結晶格子中に導入することにより、新しい電気的あるいは光学的に活性な中心を形成するための方法を模索すべく、ドーピング実験を行なった。当初の焦点は、n型半導体を得るためのリンのドーピングと、ケイ素、ホウ素および水素のドーピングに対する酸素の及ぼす影響にあった。その後、STAフェローの参加によって遷移元素のドーピング実験に着手することができた。

i) リンドーピングによるn型ダイヤモンドの合成の成功：我々の知る限りでは、本プロジェクトでの成果が、結

論に必要な検証、すなわち、キャリアの性質に関しては「ホール効果」、不純物の存在に関しては「SIMSおよびPIXE」、活性化エネルギー E_a を求めるための「電気伝導度の温度依存性」を満たす初めての報告である。

ii) 酸素が他の元素のドーピング量に及ぼす効果：Si, B, およびHについて明らかになった。結晶性、成長速度、形態に及ぼす酸素の効果については以前にも研究報告が出されているが、不純物の取り込みに対する効果を系統的に示したのものとしては初めてのものである。詳しい機構については今のところわからないが、少なくとも成長機構の解明への手がかりとして、また新しいドーピング経路を見つけ出すための非常に貴重な知見である。

（4）ダイヤモンドの表面化学に関する研究

計画どおり、表面の研究は2つの方向をとった。1つは、これまでにも行なったきたフーリエ変換赤外(FTR)吸収分光法を使って粉末試料を調べるという方向であり、もう一つは、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)および和周波生成(SFG)分光法を使って単結晶表面を調べるという方向である。

i) 粉末試料による化学吸着、脱離および表面反応の研究は、水素、重水素、酸素、フッ素、塩素、窒素などに関して系統的に行なってきた。この研究においてはダイヤモンド粉末を使って行なったので、単結晶表面について直接的な情報を提供することはできなかったが、得られたデータによりダイヤモンド表面の化学的側面についてその概要を知ることができたので、単結晶表面の化学吸着状態を制御するにあたっても、有用な知見である。

ii) SFGレーザ分光法に関しては、水素だけでなく、粉末の研究によって化学吸着構造が分かってきた酸素およびフッ素の単結晶表面上での化学吸着構造を調べるために、波長範囲を必要な1400cm⁻¹域に拡大することに焦点を合わせた研究を進めている。

（5）評価技術の開発に関する研究

計画の主な部分は完了した。高圧合成ダイヤモンドについて新しい光学中心が見出だされた。ニッケルとコバルト中心について得られた知見により、金属元素のドーピングについての新しい計画の開始が促進された。

第4章 超微細領域の研究

4. 1 研究の目的

科学技術の発展のため、優れた物理特性や化学特性を持つ新しい先端材料が緊急に必要であるが、これらの材料は、超高压、超高温などの極限条件において生成が可能である。このような新素材を創出するにあたっては、より先端的なミクロ構造の特徴づけが必要である。結晶粒界および結晶表面のミクロ構造の高度で高精度な分析技術が発展すれば、微細構造と特性との関係がよりよく理解できるようになり、このような理解によって、先端材料の合成のためのより良い条件を見つけ出す手がかりが得られる。

超微細領域には、3つの研究分野がある。すなわち、局所構造、局所組成、そして表面構造の3つである。このいずれの領域でも、より正確で、空間的および時間的により微少な構造解析に対する技術、例えば高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)、分析透過型電子顕微鏡(ATEM)、二次イオン質量分析計(SIMS)、イオン散乱分光計(ISS)、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)、および関連する方法が開発され、超高压グループおよび超高温グループを通して、あるいは当研究所内外の研究グループによって開発された先端材料の微細構造の研究に用いられる。

4. 2 研究計画

(1) 局所構造解析

超高压、超高温条件下で調製された新素材は、熱力学、結晶学および結晶形態学の観点から見て珍しい微細構造を持つことがある。一般に、これらの新素材ができる量は非常に微量で、均質でないことが多い。したがって、これらの素材にX線や中性子回折など従来手法による構造解析を行うことはほとんどできない。HRTEMは、この目的にぴったり適している。cBNやダイヤモンドのような硬質素材や高温超伝導体の局所構造については、超高压電子顕微鏡によって研究する。

高温超伝導体内部の磁束のピン止めサイトを特定するための手段として、低温ローレンツ型電子顕微鏡の開発を計画した。この装置を使うと、各サイトの構造および組成を同時解析することができる。材料内部あるいはその表面で発生する原子の動きの素過程を分析

するため、H-1500電子顕微鏡に高速画像処理装置付きのCCD-TVカメラシステムも取り付けの計画を立てた。

(2) 局所組成分析

ATEM, SIMSおよび関連技術を使って、窒化ケイ素や酸化亜鉛バリスタなどの構造的・機能的セラミックスの結晶粒界および界面を正確に分析するという研究が進行中である。局所組成および局所構造に関する正確なデータに基づき、物質の機能の現れるメカニズムを明らかにするものである。B-C-N系に現れるナノチューブやフラーレンなどの新規構造の分析も計画した。

内殻損失電子を使った元素マッピングが可能なエネルギー分析型高分解能ATEM(原子識別電子顕微鏡)の開発を計画した。この装置を使えば、ナノメートル以下の空間分解能で元素分布を観察することができる。SIMSの空間分解能を向上させるため、より小さなイオンビームの発生源を開発する計画をした。

(3) 表面構造解析

固体表面と衝突する粒子(例えば、分子、原子、ラジカル、イオンなど)との相互作用は、時間に依存する量子力学的プロセスである。材料科学の観点から見て、このテーマは分子ビームエピタキシ(MBE)、化学気相法(CVD)、触媒などのさまざまな工業的応用に密接に関連している。このため、表面の原子配列と電子構造の変化をリアルタイムで明らかにする計画を立てた。

約0.3meVという極めて高いエネルギー分解能を持つ高分解能電子エネルギー損失分光計(HREELS)の開発を計画した。薄膜成長をその場観察するための走査型電子顕微鏡(SEM)・X線光電子分光(XPS)・低速電子線回折(LEED)および反射電子線回折(RHEED)のついた温度可変式走査型トンネル顕微鏡(STM)装置の開発も計画した。薄膜成長および表面/拡散の素過程をその場観察するための飛行時間衝撃衝突ISSおよびRHEEDのための装置の導入を計画した。粒子と固体との相互作用を解析する装置の設置は平成9年度中に行うことを計画した。

4. 3 研究の成果

超高压および超高温領域のグループ、および無機材料研の他グループや外部機関と行った共同研究を通して、多くの重要な結果を得た。

（1）局所構造解析

超高压電子顕微鏡を用いてにより、下記の成果を得た。

- i) 単斜晶系の対称性を持つ新しい相のBN (mBN) を発見し、その構造解析に成功した。この相は高压・高温条件下でhBNからcBNへ相転移する過程で、六方晶の sp^2 平面に沿ってせん断することにより、単斜晶系に対称性が移行することにより生成すると考えられる。
- ii) 出発試料であるhBN粉末をボールミル処理し微細構造を変化させると、cBNへの転移が促進されることがわかった。ミリングを事前に行った粉末を使うと、7.7GPa、1000℃の条件下でcBN結晶が生成したが、ミリングしていない粉末では、同じ圧力のもとで1700℃の温度で初めてcBNになった。
- iii) 高压下で合成したC系高温超伝導体に現れるいくつかの新型構造の解析に成功した。GaおよびAl系の高温超伝導体の秩序・無秩序構造については、弱い衛星反射の解釈に基づいて説明することができた。
- iv) 低温電子回折研究を通して、 $LaSr_2Mn_2O_7$ および $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ の秩序構造が電荷の秩序づけによって形成されることがわかった。
- v) 高温超伝導体内部の磁束を観察し、ピン止めサイトを特定するための手段として、低温ローレンツ型電子顕微鏡を開発した。

（2）局所組成分析

300kV電界放射型分析電子顕微鏡を用いて、B-C-N系のナノチューブとフラーレンの新型構造を発見し、その分析に成功した。二次イオン質量分析計(SIMS)を使って、結晶粒界を調べた。その結果をまとめると次の通りである。

- i) 格子像および電子エネルギー損失分光(EELS)観察により、 BC_2N の高压相の組成および組織を調べた。 BC_2N 結晶はダイヤモンド型構造を持ち、一方、B、C、N原子は格子内にランダムに分布していることがわかった。
- ii) レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いたBNの熔融実験の過程で、BNナノチューブを発見し、構造解析に成功した。代表的なナノチューブのシェルの数は3-10層で、その大きさは2-6nmであった。ナノ

チューブは、cBNあるいはhBNのいずれからも成長していることが観察された。

iii) 乱層構造をもつ試料に電子ビームを照射することにより、BNおよび BC_2N のオニオン構造および小さな入れ子型のフラーレン構造を生成することに世界で初めて成功した。 BC_2N フラーレンが C_{60} と類似の $B_{15}C_{30}N_{15}$ の球形分子からなっている構造モデルを提唱した。一方、BNフラーレンは八面体型のかご型の構造をしていることを明らかにした。

iv) ダイヤモンドとSi中の水素の分析感度を向上させるため、SIMSの装置を改造した。この結果、 10^{18} ions/cm³未満の水素濃度を分析することができた。

v) ZnOにおける結晶粒界に一種の転移が見られるという実験的証拠を酸素拡散測定によって得た。また、水素原子は紫外線領域でZnOのルミネセンスを活性化するにあたって重要な役割を果たすことがわかった。

（3）表面構造分析

高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)、イオン散乱分光計(ISS)および走査型トンネル顕微鏡(STM)をもちいて、各種の材料の表面構造を明らかにした。その結果は下記の通りである。

- i) ホモエピタキシャル成長させたダイヤモンドの表面をHREELSで調べることににより、(001)表面の終端はモノハイドライドが、(111)表面の終端はトリハイドライドが付着することが明らかとなった。表面に吸着した原子は、加熱することによりガス状の D_2 あるいは H_2 と交換できることもわかった。
- ii) 遷移金属炭化物表面では、酸素は常温で解離によって原子吸着するのが普通である。しかしNbC(111)においては、分子吸着が最も起こりやすいことがわかった。分子吸着のモデルを提唱、その吸着機構を明らかにした。
- iii) 直衝突イオン散乱分光法(ICISS)、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)および低速電子線回折(LEED)の各手法を組み合わせることにより、NbC(111)の表面構造を調べた結果、不純物の無い表面の終端では表面が再構成されことなく金属層が存在することがわかった。さらに、フェルミレベルでの電子の空間的分布が N_2 、 O_2 、 D_2 などの分子の化学吸着に重要な役割を果たしていることも明らかとなった。
- iv) 粒子表面の相互作用が行われているときの電子の遷移状態を調べた結果、散乱の際の電子遷移の確率が価電子帯の性質に密接に関係していること(バンド効果)がわかった。これらの結果に基づき、電子の局所

的狀態のための新しい実験的な分析手法を提唱することができた。また、吸着物の結合状態は、金属、半導体のいずれかで出来ている基板に依存していることが明らかとなった。

v) MgO と Al_2O_3 に含まれている不純物の拡散と析出のメカニズムを調べた。飛行時間イオン拡散分光法による注入不純物イオン(Eu, BiおよびTi)の拡散状態のその場分析により、拡散および析出の駆動力と不純物の拡散経路との関係が明らかになった。

vi) 直衝突イオン散乱分光, X線光電子分光, 走査型トンネル顕微鏡等を用いて、遷移金属希土類化合物の原子および電子構造を調べた。 TaB_2 および WB_2 の(0001)表面の終端では、二次元のB層が六面体状に配列していることがわかった。 YB_4 (100)表面の終端には、 B_6 クラスターを含めてB層が存在することが明らかとなった。

4. 4 成果と研究計画との比較

研究は計画どおり進み、貴重な結果を得た。プロジェクト期間中に新規設置された装置は、日常的に使われている。

(1) 局所構造解析

超高压電子顕微鏡(HRTEM)は、分解能の高い格子像を撮影することができ、高温超伝導体や単斜晶系BNなどの構造解析のために日常的に利用できる様になった。HRTEMにCCDカメラを取り付けることにより、電子線照射に弱い材料の観察や原子の動的挙動を

観察することができるなど、その観察の範囲を拡大することができるようになった。平成9年3月に設置された低温ローレンツ型の新型透過電子顕微鏡は、高温超伝導体における磁束のピン止めサイトを観察できる状態にある。近い将来により成果が得られると思われる。

(2) 局所組成分析

ダイヤモンド構造を持つ BC_2N , BNナノチューブ, BC_2N フラーレンなどの新規物質を発見した。300kV電界放射型分析電子顕微鏡は多くの研究者が日常的に使用できるようになっている。しかし、導入予定の新型電子顕微鏡(原子識別電子顕微鏡)は予算に制約があって、導入できなかった。近い将来、高い空間分解能で不純物原子の元素と結合状態とを同時に識別しうる新しいエネルギー分析型電子顕微鏡を開発する必要がある。

(3) 表面構造分析

高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)やイオン散乱分光(ISS)などの表面分析手法を組み合わせることにより、各種材料および表面吸着物の表面の原子と電子構造を予定通り徹底的に分析した。新規開発のHREELSでは約0.3meVというきわめて高いエネルギー分解能を得た。薄膜成長のその場観察のため、走査型トンネル顕微鏡を走査型電子顕微鏡, X線光電子分光, 低速電子線回折等と組み合わせた装置も日常的に使用している。

第5章 研究マネジメント

5. 1 外部研究者の参加と流動性

本プロジェクトを推進するため、外部の人材を出来る限り活用した。本プロジェクト予算で、国内外の優秀な若手研究者延べ54名(内、33名は超高压、9名は超高温、12名は超微細)を非常勤職員(COEフェロー)として採用した。また、科学技術特別研究員制度から資金を受けた日本人ポスドク、STAフェローシップや日韓財団などから資金を受けた外国人ポスドク、連携大学院制度による大学院生、そして大学や民間企業から派遣された若手研究員など、多くの外部研究者が参加した。その数は年々増加し、平成7年度以降は無機材研研究員の2倍以上となった。さらに、優れた業績を有する外国人研究者合計40名(内、20名は超高压、12名は超高温、8名は超微細)を招聘し、共同研究や意見交換を行った。一方、併任職員として、約10名の超高压領域の専門家が主に日本の大学や国立研究所から参加した。これらの専門家は、超高压プロジェクトについて助言し、無機材研の研究員と共同で研究を行った。

無機材研研究員も多数海外に派遣され、国際会議に参加したり外国の研究所を訪問したりした。その数は年々増加し、平成8年度以降は、30名を超えた。

表5.1に本プロジェクトに参加した外部研究員の年度別人員数を示す。

5. 2 COE化推進委員会

本プロジェクトをさらに推進するため、COE育成プロジェクト推進委員会が設置された。総括無機材質研究官が同委員会の議長を務め、3領域からそれぞれ2名(うち1名が領域のリーダー)が、管理部職員と共に委員会に参加した。プロジェクトの運営に関するあらゆる事柄(たとえば、予算、COEフェローの採用、無機材研研究員の派遣、外国人研究者の招聘など)が、同委員会で決定された。

5. 3 評価委員会

本プロジェクトを評価し助言することを目的に、国際的に著名な国内外の科学者からなる評価委員会が設置された。設立直後の平成6年3月に本プロジェクトの研究計画を評価するために第1回評価委員会が開かれ、平成7年9月にその中間進捗状況を評価するために第2回評価委員会が開かれた。平成9年度には第3回評価委員会を開催し、前半5年間の研究成果の評価を受けた。

5. 3. 1 評価委員会委員

評価委員会委員を表5.2に掲載する。

表5.1 COE育成プロジェクトに参加した外部研究員

	平成5年	平成6年	平成7年	平成8年	平成9年
外部研究員総数	45	49	64	65	80
(振調費COE予算)					
非常勤職員 (COEフェロー)	6	8	10	17	13
(内、日本人)	(1)	(3)	(1)	(2)	(2)
短期招聘外国人研究者	5	8	10	6	11
併任職員	10	11	11	11	10
(他の予算)					
日本人ポスドク	5	3	5	3	9
外国人ポスドク	5	2	6	7	13
連携大学院生	---	---	2	2	4
派遣研究生	10	10	11	15	16
短期滞在外国人研究者	4	7	9	4	4

表5.2 評価委員名簿

委員長	
秋本俊一	東京大学名誉教授、日本学士院会員
委員	
(超高圧領域)	
NELLIS, William J.	米国、ローレンスリバモア国立研究所・グループリーダー
NICOL, Malcolm F.	米国、カリフォルニア大学ロサンゼルス校・教授
NOVIKOV, Nikolay V.	ウクライナ、超硬質材料研究所・所長
庄野安彦	東北大学・教授
(超高温領域)	
ANGUS, John C.	米国、ケースウェスタンリザーブ大学・教授
LUX, Benno	オーストリア、ウィーン工科大学・教授
BUTLER, J. E. (第1回)	米国、海軍研究所・部長
一ノ瀬幸雄 (第1回)	長岡技術科学大学・教授
犬塚直夫 (第1-2回)	青山学院大学・教授
藤森直治 (第3回)	住友電工・部長
(超微細領域)	
BROWN, L. Mick.	英国、ケンブリッジ大学・教授
NISSSEN, Hans-Ude	スイス、チューリッヒ工科大学・教授
坂 公恭	名古屋大学・教授
志水隆一	大阪大学・教授

5. 3. 2 第1回評価委員会

- (1) 開催時期 平成6年3月14日～18日
- (2) 評価内容 COE育成プロジェクトの研究計画とその推進方法
- (3) 評価結果 本プロジェクトの研究計画は妥当と認められる。

5. 3. 3 第2回評価委員会

- (1) 開催時期 平成7年9月19日～22日
- (2) 評価内容 COE育成プロジェクトの中間時点における進捗状況、および後半2年間で更に続ける価値があるかどうか。
- (3) 評価結果 本プロジェクトは全体的に非常に高い水準にあり、後半2年間も継続すべきである。

5. 3. 4 第3回評価委員会

- (1) 開催時期 平成10年3月2日～6日
- (2) 評価内容 COE育成プロジェクトの前半5年間の研究成果
- (3) 評価結果 COEを目指し優れた取り組みが行われた。世界水準の設備が導入され、優秀なスタッフによってそれらが効果的に活用されたことに

より、無機材研はCOEのレベルに向けて大きく進歩したものとわれわれは考える。概して、無機材研における研究資金と研究施設は、文部省がCOEと認定した類似の規模の研究員を擁する大学の研究所に勝っている。唯一の違いは、外部研究員への開放性にある。無機材研は、文部省が採用している「外部研究員との共同研究」のような良いシステムを採用すべきである。無機材研と大学間の研究員の交換をさらにもっと進めるべきである。

5. 4 国際シンポジウムの開催

本プロジェクトでは、研究成果の発表と国際研究協力の推進を目的に、毎年3月初旬、4日の日程で先端材料国際シンポジウム(ISAM)を開催した。以下に概要を示す。

第1回先端材料国際シンポジウム「超常環境を利用した先端材料研究」

平成6年3月 参加人数：299人、内外国人53人

COE育成研究に関する紹介とCOE化3領域における世界の現状及び将来の展望についての講演と討議

第2回先端材料国際シンポジウム「超微細構造解析技術の新たな展開」

平成7年3月 参加人数：335人，内外国人61人
物質の局所構造や表面構造の解析手法の最近の進歩と先端材料への応用と将来の展望に関する講演と討議

第3回先端材料国際シンポジウム「超高压力研究の新たな展開」

平成8年3月 参加人数：244人，内外国人38人
超高压高温下での先端材料の探索と物質挙動の解明に関する現状と将来展望に関する講演と討議

第4回先端材料国際シンポジウム「ダイヤモンド及びcBNに関する最近の研究」

平成9年3月 参加人数：239人，内外国人44人
超高温領域の中心課題である開催テーマについて，合成法，評価，応用と表面化学に関する最近の研究に関する講演と討議（調整費により開催）

第5回先端材料国際シンポジウム「超常環境を利用した先端材料研究」

平成10年3月 参加人数：293人，内外国人77人
COE化対象領域の前半5年間における進捗状況と研究成果，および当該研究領域における国内外の世界トップレベルの研究者の講演と討議（調整費により開催）

尚，本シンポジウムを開催することにより，以下の効果が得られたと考える。

1. 各COE設定領域の最先端研究情報を得ることができると同時に無機材研の研究成果を世に問うことができた。
2. 各専門領域だけでなく異分野の第一線の研究者との研究交流により多大の知的刺激を受けることができ，研究の幅を広げることができた。
3. 無機材研の研究施設を公開することにより無機材研をPRできるとともに，設備等に関する情報交換をすることができた。
4. シンポジウムに招聘した，あるいは一般参加した国内外の研究者との交流は，いくつもの共同研究の打診を生み，そのうちのいくつかは実現しCOE化の推進に大いに寄与した。また，優秀な若手研究者の発掘に役だった。
5. シンポジウムへの国外からの招聘は無機材研のCOE化に寄与しただけでなく，わが国の研究現場の紹介の一面をもち，今後の研究交流を容易にした。

5. 5 成果の発信

研究成果は，広く国際科学雑誌に発表され，また積極的に国内外の学会で口頭発表された。また，先端材料国際シンポジウム (ISAM) を毎年開催し，成果発表が行われた。

プロジェクト期間中，国際的科学雑誌とプロシーディングスに344件のオリジナル論文が発表されたが，これは，平均するとCOE化対象領域の機関研究員1人につき2.3報／年にあたる。オリジナル論文はほとんど英文で書かれ，約70%が科学雑誌に掲載され，30%は国際会議のプロシーディングスに発表された。機関研究員がファーストオーサーの論文は155報，つまり全体の約45%に相当するが，年々減少する傾向にある。一方，本プロジェクトに参加した外部研究者がファーストオーサーの論文は増加し，平成9年度は前者と同数になった。

口頭発表については，552件（つまり平均して機関研究員1人あたり3.8件／年）が発表された。うち，国内会議での発表は361件，国際会議では191件であった。

5. 6 COE化対象領域間の研究協力

本プロジェクトでは，3つのCOE化領域がダイヤモンド，cBN，それにBC₂NやC₃N₄などB-C-N系化合物を対象物質として採用したこともあり，領域間で活発な共同研究が期待され，そのとおり実行された。たとえば，超高压および超高温領域で上記物質のバルクおよび薄膜が合成され，超微細領域でその局所構造あるいは表面構造が明らかにされた。さらに，これら3領域のメンバーにより，自分たちの研究についてプレゼンテーションを行うCOEセミナーという月例研究会が定期的に開かれた。

このような取り組みが，優れた成果を生み出し，COEの各領域で共同で，45編の論文発表と70件の口頭発表が行われた。これらの成果として，たとえば，ダイヤモンド構造のBC₂NやBNナノチューブの合成，CVDダイヤモンド薄膜上の各種物質の表面化学吸着などがあげられる。

5. 7 無機材研全体に及ぼした影響

また，本プロジェクトは，無機材研の他の研究領域における研究活動やマネジメントに対しても大きな影響を及ぼしたと言える。

本プロジェクトを実施するために導入された世界有数の研究設備は，外部研究員を含む無機材研の研究員全員が利用することができ，その設備のうちの多く

は、実際に広く利用されている。

無機材研の他の領域との共同研究も活発に行われた。たとえば、超高圧グループと高温超伝導体研究グループとの共同により、6GPaまでの圧力条件下で超伝導臨界温度が100Kを超える多くの新しい高温超伝

導体を発見した。もう一つ例を挙げると、超微細グループは、無機材研の他領域の研究者が合成した多くの試料を解析した。

その結果、無機材研の他領域と共同で、120件のオリジナル論文の発表と174件の口頭発表が行われた。

第6章 まとめと後半5年間のCOE化計画

6.1 まとめ

本プロジェクトは無機材研研究員のほぼ1/3が参加して行われた巨大プロジェクトであるとともに、非常勤職員の採用、外国人専門家の短期招聘、研究者の海外研究集会への参加等にも多くの予算が認められ、また、国際シンポジウムの開催や外国人専門家を含む評価委員会の開催など従来にないソフト面を重視したプロジェクトであった。多くの優れた研究機器類が導入されるとともに、情報交換や共同研究が国際的な広がりをもって活発に行われた。その結果、以下に述べるように、3領域で世界的レベルの優れた成果を得ることができ、COEに近づきつつあると言える。

超高压領域では、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルと二段式軽ガス銃の立ち上げを完了し、前者では100GPa/5000℃の静的超高压/高温領域の、後者では400GPa領域の動的超高压実験が可能となった。また、テラパスカル領域の動的超高压実験を目的にレーザープラズマ衝撃装置を設計、導入した。ベルト型高压合成装置についても、10GPa/2500℃領域の合成実験を可能とした。

これらの装置を用いて、ダイヤモンド構造のBC₂N、窒化ホウ素(BN)ナノチューブ、炭化珪素の新高密度相などを新たに探索、合成することができた。材料合成に関しても、市販品よりはるかに耐熱性と耐摩耗性に優れたダイヤモンド焼結体の合成、珪酸塩系やC-O-H流体系等の新しいダイヤモンド合成触媒の発見、大型高品質のcBN単結晶育成条件の確立などの成果を挙げた。

超高温領域では、以下の成果が得られた。

1) cBN薄膜合成：スパッタ法によって、幅広ではあるが明確なX線回折を示すcBN薄膜が合成できた。また、レーザー照射を利用したプラズマCVD法によってwBN(ウルツ鉱型、高压相の一つ)が得られた。

2) ダイヤモンド単結晶膜合成：シリコン基板上での単結晶膜成長初期におけるエピタキシャル成長膜に特有の中間相の存在を見出した。また、ニッケル基板については核形成密度を高める手法を見出した。リン元素をドーピングすることにより、n型半導体ダイヤモンド膜の合成に成功した。これは、ホール効果、電気伝導の活性化エネルギー、元素分析によって確認され

た、リンによるn型の初めての報告である。表面状態に関しては、水素、酸素、フッ素、塩素などの吸着状態、反応性などについて新しい多くの知見を得た。

3) 評価技術開発：深さ方向に分解能をもつ顕微ラマン分光装置を開発し、エピタキシャル薄膜、半導体薄膜を初め、多くの試料の評価に利用して新しい興味ある知見を得た。発光分光法を活用して、主として高压法で合成されたダイヤモンド中の新しい発光中心の発見に寄与した。

超微細領域では、超高压電子顕微鏡を用いて新規な構造をもつ単斜晶窒化ホウ素BNを発見し、その高压下での生成の原因を明らかにすることができた。また、BNに微細な亀裂を導入することにより、高压相のBNの生成が促進されることも見出した。これまで、カーボン以外の組成ではその存在が知られていなかったBNのナノチューブ、BNやBC₂Nのフラーレンなどを分析電子顕微鏡を用いて世界に先駆けて発見し、その構造や組成を解析することに成功した。また、0.3 meVと言う世界最高のエネルギー分解能を持つ高分解能電子エネルギー損失分光装置を開発し、それを用いてダイヤモンド表面の原子構造を精密に解明することに成功した。また、STMを用いてYB₄などの表面のクラスター構造を初めて観察することに成功した。

6.2 後半5年間のCOE化計画

本プロジェクトは10年計画で無機材研のCOE化を達成しようとするもので、後半5年間(第2期)は無機材研が独自に「超常環境を利用した新半導体物質の創製・材料化に関する研究」プロジェクトをたてて行う。前半5年(第1期)の成果を踏まえ、第2期ではそれをより発展させることによりCOE化を図る。以下は、第2期プロジェクトの概要である。

ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素(cBN)のように高原子密度の構造を持ち、B、C、N、あるいはOなどの軽元素から成る物質は、広いバンドギャップ、極めて高い熱伝導率、および極端に高い硬度のような興味ある材料物性を有する。これらの材質に不純物を添加することにより電氣的に半導性となり、従来の半導体であるSiやGaAsが使用できない様々な分野で、有用になることが期待される。しかし、このような高原子

密度材質の合成には、超高圧力や高温技術が提供する超常環境が必要である。

前期においては、n型ダイヤモンド薄膜の再現性ある合成法の確立、 BC_2N 相の発見、高圧での非金属触媒によるダイヤモンド合成、BNナノチューブの発見など、3領域の研究者が協力して注目すべき成果を上げてきた。無機材研では上記3領域で高原子密度物質に関する活発な研究を展開してきており、活動を先へ展開できれば、COEの地位を築くことができよう。そこで、無機材研は3領域の活動を結集して第2期COE化プロジェクト(平成10年-14年)を進めることとした。

プロジェクトの第2期では、従来の領域グループ名を一部更新し、超高温グループは高温グループ、超微細グループは超微細構造解析グループとした。研究計

画の概要は以下の通りである。

1) 超高压グループは、テラパスカル(1000万気圧領域)までの圧力範囲を駆使して新規高原子密度物質を探索し、得られた物質の特徴を調べる。探索活動は、高温グループが見い出した物質に関しても行う。

2) 高温グループは気相から高原子密度物質の薄膜の作成を行う。これらの対象には、超高压グループで新規に見い出されたものについても行う。ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素の膜の制御性に関する研究を進める。不純物を添加した高い半導性を有する膜の作成も行う。

3) 超微細構造解析グループでは、粒界や表面の原子スケールでの解析を行う新しい装置や新手法を開発する。解析の対象には、合成した高原子密度物質の過酷な条件下での動的挙動も含む。

第7章 研究成果

7. 1 発表論文

(超高压領域)

- M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, "Phosphorus: An Elemental Catalyst for Diamond Synthesis and Growth", *Science*, 259, 1592(1993).
- M. Akaishi, T. Sato, M. Ishii, T. Taniguchi, S. Yamaoka, "Synthesis of Translucent Sintered Cubic Boron Nitride", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 1883(1993).
- M. Akaishi, "New non-metallic catalysts for the synthesis of HP/HT diamond", *Diamond and Related Materials*, 2, 183(1993).
- H. Kanda and S. Yamaoka, "Inhomogeneous distribution of nitrogen impurities in {111} growth sectors of high pressure synthetic diamond", *Diamond and Related Mat.*, 2, 1420(1993).
- T. Sekine, "An evaluation of the equation of state of liquid carbon at very high pressure", *Carbon*, 31, 227(1993).
- T. Sekine and T. Sato, "Shock-induced mechanism of phase transformation from rhombohedral BN to cubic BN", *J. Appl. Phys.*, 74, 2440(1993).
- K. Takemura and H. Fujihisa, "High-pressure structural phase transition in indium", *Phys. Rev. B*, 47, 8465(1993).
- T. Taniguchi, O. Shimomura, S. Yamaoka, "Characteristics of boron epoxy resin as a gasket for pressure generation in the 20GPa region", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(9A) 4012(1993).
- T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Osawa, S. Yamaoka, "High pressure synthesis of semiconducting Be-doped polycrystalline cubic boron nitride and its electrical properties", *Applied Phys. Lett.* 62, 576(1993).
- T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Osawa, S. Yamaoka, "Non-linear current-voltage characteristics of Be-doped cubic BN polycrystals synthesized at high pressure", *Diamond and Related Materials*, 2, 1160(1993).
- H. Sei, M. Akaishi, S. Yamaoka, "Effect of small amounts of hydrochloric acid on the synthesis of translucent sintered cubic BN", *Diamond and Related Mat.*, 2, 1160(1993).
- M. Arima, K. Nakayama, M. Akaishi, S. Yamaoka, H. Kanda, "Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiments", *Geology*, 21, 968(1993).
- A.T. Collins, P.J. Woad, G.S. Woods, H. Kanda, "Localized vibrational modes in diamonds grown from mixed carbon isotopes" *Diamond and Related Materials*, 2, 136(1993).
- N. Hamaya, et al., K. Takemura, O. Shimomura, "Crystal structure of the distorted FCC high-pressure phase of praseodymium", *J. Phys.: Condens. Matter* 5, L369-L374(1993).
- K. Kondo, S. Sawai, M. Akaishi, S. Yamaoka, "Deformation behavior of shock-synthesized diamond powder under high pressure and high temperature", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 1383(1993).
- A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nishida, O. Mishima, "Pressure dependence of the optical-absorption edge of cubic boron nitride", *Phys. Rev. B*, 48, 2777(1993).
- T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, T. Oikawa, "Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative BC_2N under high pressure/high temperature conditions", *Chem. Mater.*, 5(5) 695(1993).
- I. Shirovani, S. Shiba, K. Takemura, O. Shimomura, T. Yagi, "Pressure-induced phase transitions of phosphorus-arsenic alloys", *Physica B*, 190, 169(1993).
- G.S. Woods, I. Kiflawi, H. Kanda, T. Evans, "The effect of isotopic changes on the {001} platelet infrared absorption in diamond" *Phil. Mag. B*, 67, 651(1993).
- M. Yoshida, A. Onodera, M. Ueno, K. Takemura, O. Shimomura, "Pressure-induced phase transition in SiC" *Phys. Rev. B*, 48, 10587(1993).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "New catalysts for diamond growth under high pressure and high

- temperature" *Appl. Phys. Lett.* 65, 784 (1994).
- O. Mishima, "Reversible first-order transition between two H₂O amorphous at 0.2GPa and 135K", *J.Chem. Phys.*, 160, 5910 (1994).
- K. Takemura, "High-pressure structural study of barium to 90GPa", *Phys. Rev. B* 50, 16238 (1994).
- S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, S. Yamaoka, "Segregative crystallization of several diamond-like phases from the graphitic BC₂N without an additive at 7.7GPa" *Chemistry of Materials*, 6, 2246 (1994).
- K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, K. Takemura, "Crystal structure of the high-pressure phase of solid CO₂" *Science* 263, 356 (1994).
- M. Muinov, H. Kanda, S.M. Stishov, "Raman scattering in diamond at high pressure: Isotopic effects" *Phys. Rev.* 50, 18, 13860 (1994).
- M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, "Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN" *Phys. Rev. B* 49, 14 (1994).
- T. Yamanaka, S. Morimoto, H. Kanda, "Influence of the isotope ratio on the lattice constant of diamond" *Phys. Rev. B*, 49, 9341 (1994).
- M. Akaishi, H. Kanda, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato, S. Yamaoka, "Growth morphology and physical properties of diamond grown in phosphorus catalyst", in *Adv. New Diamond Sci. and Tech.* (ed. S. Saito et al., MYU, Tokyo, 1994) pp. 517.
- H. Kanda, "Classification of the catalysts for diamond growth" in *Adv. New Diamond Sci. and Tech.* (ed. S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yoshikawa, MYU, Tokyo, 1994) p. 507.
- T. Sekine "Carbon phases quenched from shock-compressed fullerites", in *Adv. New Diamond Sci. and Tech.* (ed. S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yoshikawa, MYU, Tokyo, 1994) p. 577.
- T. Sekine, Y. Maruyama, M. Nagata, N. Mizutani, H. Kitagawa, H. Inoguchi, "Shock-induced phase transformation of fullerites" in *High Pressure Science and Technology - 1993*, ed. by S.C. Schmidt et al. (American Institute of Physics, New York, 1994) p.655.
- K. Takemura, "High pressure x-ray diffraction study of barium" in *High Pressure Science and Technology - 1993*, ed. by S. C. Schmidt et al. (American Institute of Physics, New York, 1994) p.417.
- J. Akai, T. Sekine "Shock effects experiments on serpentine and thermal metamorphic conditions in antarctic carbonaceous chondrite" in *Proc. NIPR Symp. on Antarctic Meteorites*, 7, 101-109 (1994).
- N. Hamaya, Y. Sakamoto, H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, T. Kikegawa and O. Shimomura, "Rietveld analysis of high-pressure phase of praseodymium", in *High Pressure Science and Technology 1993*, ed. by S.C.Schmidt et al. (AIP, New York, 1994) p.457.
- J. Isoya, H. Kanda, Y. Morita, "ESR studies of point defects in synthetic diamond crystals" in *Adv. New Diamond Sci. and Tech.* (ed. S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yoshikawa, MYU, Tokyo, 1994) p.351.
- T. Nakamura, K. Tomeoka, T. Sekine, H. Takeda, "High temperature shock effects on carbonaceous chondrites", *Lunar and Planet Sci. Conf. XXV*, 969 (1994).
- M.H. Nazare, J.C. Lopes, H. Kanda, "Nickel related absorption lines in high-pressure synthetic diamond" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 339, 625 (1994).
- A. Onodera, M. Ueno, M. Yoshida, O. Shimomura, K. Takemura, "Synchrotron x-ray studies of hexagonal hard materials under pressure" in *Proc. NIRIM ISAM '94*, ed. by M. Kamo, p.185 (1994).
- Y. Suetsugu, J. Tanaka, T. Taniguchi, S. Tanaka and K. Kobayashi, "Molecular orbital calculation and Auger electron spectroscopy of cubic boron nitrides", in *Adv. New Diamond Sci. and Tech.* (ed. S.Saito et al, MYU, Tokyo, 1994) p.541.
- M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, "Equation of state and pressure induced phase transition of III-V nitrides" in *High Pressure Science and Technology 1993*, ed. by S.C. Schmidt et al. (AIP, New York, 1994) p.557.
- H. Kanda, T. Sekine, "High T-high P synthesis of diamond" in *Properties and Growth of Diamond*, ed by G. Davies, IEE, 401 (1994)
- T. Sekine, T.S. Duffy, A.M. Rubin, W.W. Anderson and T.J. Ahrens, "Shock compression and isentropic

- release of granite", *Geophys. J. International*, 120, 247(1995).
- K. Takemura, "Zn under pressure: a singularity in the hcp structure at $c/a=3$ ", *Phys. Rev. Lett.* 75, 1807 (1995).
- H. Yusa, K. Takemura, "Development of laser heated diamond anvil cell and transformation of graphite to diamond (in Japanese)" *New Diamond*, 11, 2(1995).
- H. Fujihisa, K. Takemura, "Stability and the equation of state of manganese under ultrahigh pressure" *Phys. Rev. B* 52, 13257(1995).
- H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, O. Shimomura, "Structural aspects of dense solid halogens under high pressure studied by X-ray diffraction molecular dissociation and metallization" *J. Phys.Chem. Solids* 56, 1439(1995).
- S.K. Singhal, H. Kanda, "Temperature dependence of growth of diamond from a Cu-C system" *J. Crystal Growth* 154, 297(1995).
- M. Akaogi, H. Yusa, K. Shiraishi, T. Suzuki, "Thermodynamic properties of α -quartz, stishovite, and equilibrium phase relations at high pressures and high temperatures" *J. Geophys. Res.* 100, 22337 (1995).
- T. Sekine, "Shock Velocity Measurements in Mbar range using a two-stage light gas gun", in *Proc. 2nd Japan-China High Pressure Seminar*, 11(1995).
- T. Sekine, S. Tashiro, T. Sato, T. Kobayashi, "Phase Transformation of Turbostratic B-N-C by Shock Compression" *Metall. & Mater. Appl. Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena*, p.615(1995).
- M. Akaishi, S. Yamaoka, F. Ueda and T. Ohashi, "Synthesis of Polycrystalline Diamond Compact with Magnesium Carbonate and its Physical Properties" *Diamond and Related Mater.* 5, 2(1996).
- M. Akaishi, S. Yamaoka, "Physical and chemical properties of the heat-resistant diamond compacts from diamond-magnesium carbonate system" *Mater. Sci. & Engineering A* 209, 54(1996).
- H. Kanda, T. Osawa, "Growth hillocks on the $\{111\}$ surfaces of high pressure synthetic diamond" *Diamond and Related Mater.*, 5, 8(1996).
- O. Mishima, "Relationship between melting and amorphization of ice" *Nature* 384(6609) 546(1996).
- T. Taniguchi, A.P. Jones, D. Dobson, R. Rabe, H.J. Milledge, "Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite- $K_2Mg(CO_3)_2$ systems at high pressure of 9-10 GPa region" *J. Mater. Res.* 11, 2622(1996).
- T. Taniguchi, D. Dobson, R. Rabe, A.P. Jones "Characteristics of cast magnesium oxide as a pressure transmitting medium for multi-anvil device for high pressure experiments in the 10 GPa region" *High Temp. High Press.* 27/28, 365(1996).
- T. Taniguchi, M. Akaishi, S. Yamaoka, "Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method" *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 547 (1996).
- H. Fujihisa, K. Takemura, "Equation of state of cobalt up to 79GPa" *Phys.Rev.* B54, 5(1996).
- H. Fujihisa, V.A. Sidorov, K. Takemura, H. Kanda, S. M. Stishov, "Pressure dependence of the lattice constant of diamond: Isotopic effects" *JETP Lett.* 63, 83(1996).
- I. Kiflawi, D. Fisher, H. Kanda, G. Sittas, "The creation of the 3107cm^{-1} hydrogen absorption peak in synthetic diamond single crystals" *Diamond and Related Mater.* 5, 1516(1996).
- I. Kiflawi, A. Mainwood, H. Kanda, D. Fisher "Nitrogen interstitials in diamond" *Phys. Rev.* B54, 16719(1996).
- K. Nameki, T. Sekine, T. Kobayashi, O.V. Fatyanov, T. Sato, S. Tashiro, "Rapid quench formation of E-BN from shocked turbostratic BN precursors" *J.Mater. Sci. Lett.* 15, 1492(1996).
- S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, S. Yamaoka, "Characterizations of several cubic phases directly transformed from the graphitic BC_2N " *Mater. Sci. & Eng.* A209, 26(1996).
- H. Hanzawa, N. Umemura, Y. Nisida, H. Kanda, M. Okada, M. Kobayasi, "Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ^{13}C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond" *Phys. Rev.* B54, 3793(1996).
- G. Sittas, H. Kanda, I. Kiflawi, P.M. Spear, "Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTHP method" *Diamond and Related Mater.* 5, 866(1996).
- H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki, K. Takemura,

- "Reversible phase transition between the metastable phases of tetracyanoethylene under high pressure" *Phys. Rev. B* 53, 11403(1996).
- M. Akaishi, "Effect of Na₂O or H₂O addition to SiO₂ on the synthesis of diamond from graphite", *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.75(1996).
- T. Kobayashi, S. Tashiro, T. Sekine, T. Sato, "Shock compressions, turbostratic structure and high pressure phase" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.207(1996).
- T. Sekine, M. Yoshida, K. Tanaka, "Laser Accelerated Impact Shock Wave and Recovery Experiments" in *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.29(1996).
- T. Sekine, S. Tashiro, T. Kobayashi, T. Matsumura, "The NIRIM Two-Stage Light-gas Gun: Performance Test Results" in *Shock waves in Condensed Matter-1995*, ed. by S. C. Schmidt and W. C. Tao, AIP, p. 1201(1996).
- K. Takemura, H. Yusa "Laser-heating experiments at NIRIM" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p. 181(1996).
- T. Taniguchi, M. Akaishi, S. Yamaoka, "High Pressure Synthesis of Translucent Polycrystalline Cubic Boron Nitride from Cubic Boron Nitride Powder without Additives" *Proc. 3rd. NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.275(1996).
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Direct conversion of graphite to diamond in a laser heated DAC" in *Proc. 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, 337(1996).
- M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, "Melting of cubic and hexagonal BN" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.169(1996).
- N. Hirata, K. Kurita, T. Sekine, "Shock Effects on Silicate-Metal-Sulfide Powder Mixture" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.219(1996).
- S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, S. Yamaoka, "Diamond-like B-C-N crystallized from graphitic BC₂N and its phase stability under high pressure and high temperatures" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.287(1996).
- T. Nakamura, N. Takaoka, T. Sekine, K. Nagao, "Shock Effects on the most primitive Planetary bodies inferred from natural and experimentally shocked carbonaceous Chondrites" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.33(1996).
- H. Yamada, M. Akaishi, S. Yamaoka, "Diamond formation in the graphite-MgO-H₂O system" *Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* p.245(1996).
- H. Kanda and K. Watanabe "Distribution of the cobalt-related luminescence center in HPHT diamond" *Diamond and Related Materials*, 6, 708 (1997).
- T. Kobayashi, S. Tashiro, T. Sekine, T. Sato, "Phase transformation of turbostratic BN by shock compression" *Chem. Mater.* 9(1) 233(1997).
- T. Sekine, T. Kobayashi, H. Nameki, "Effects of deviatoric stress and radial strain on the shock-induced diffusionless transformation in Boron Nitride" *J. Appl. Phys.* 81(1) 527(1997).
- T. Sekine, T. Kobayashi, "Shock compression of 6H polytype SiC to 160GPa" *Phy. Rev. B* 55, 8034 (1997).
- K. Takemura, "Structural study of Zn and Cd to ultrahigh pressures" *Phys. Rev. B* 56, 5170(1997).
- H. Yusa and T. Inoue, "Compressibility of hydrous wadsleyite (beta-phase) in Mg₂SiO₄ by high-pressure X-ray diffraction", *Geophys. Res. Lett.*, 24, 14, 1731(1997).
- A.V. Andreyev, H. Kanda, "Diamond formation and wettability in a Mg-Cu-C system under high pressure and high temperature" *Diamond and Related Mater.*, 6, 28(1997).
- N.V. ChandraShekar, K. Takemura, H. Yusa, "Synthesis experiments on In-Sb and B-Sb systems in a laser-heated diamond-anvil cell" *High Press. Res.* 15, 393(1997).
- I. Kiflawi, G. Sittas, H. Kanda and D. Fisher, "The irradiation and annealing of Si-doped diamond single crystals" *Diamond and Related Materials*, 6, 146 (1997).
- I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher and S.C. Lawson, "The aggregation of nitrogen and the formation of A centers in diamond" *Diamond and Related Materials*, 6, 1643(1997).
- V. Srikanth, M. Akaishi, S. Yamaoka, H. Yamada, T. Taniguchi, "Diamond Synthesis from Graphite in the Presence of MnCO₃" *J. Am. Ceram. Soc.* 80(3), 786 (1997).

- A. Agui, S. Shin, M. Fujisaawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima and K. Era "Resonant soft-x-ray emission study in relation to the band structure of cBN", *Phys Rev. B*, 55(4) 2073(1997).
- G. Davies, I. Kiflawi, G. Sittas and H. Kanda, "The effects of carbon and nitrogen isotopes on the 'N3' optical transition in diamond" *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, 3871(1997).
- J. Isoya, H. Kanda, M. Akaishi, Y. Morita and T. Ohshima, "ESR studies of incorporation of phosphorus into high-pressure synthetic diamond" *Diamond and Related Mater.*, 6, 356(1997).
- J. Isoya, H. Kanda and Y. Morita, "EPR identification of the $\langle 100 \rangle$ -split [B-N]⁺ interstitiality in diamond" *Phys. Rev. B*, 56, 6392(1997).
- J. Isoya, H. Kanda, I. Sakaguchi, Y. Morita and T. Ohshima, "ESR studies of high-energy phosphorus-ion implanted synthetic diamond" *Radiation Phys. and Chem*, 50, 321(1997).
- K. Shigematsu, Y. Takahashi, T. Sawada, K. Takemura, Y. Taniguchi, S. Sawamura, T. Tomobe, K. Kawasaki, and M. Koyama, "High-definition microscopy of pressure-induced NaCl-CsCl transition in RbCl" *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L142(1997).
- T. Sekine, "Shock Synthesis of Materials: Effects of Starting" *Materials and Shock Conditions, Ceramics Engineering & Science Proc.*, 18, 563-571(1997).
- T. Sekine, "Deviatoric Stress and Stain Effects on Shock-Induced Diffusionless Phase Transformations", in *Advances in High Pressure Research in Condensed Matter*, New Delhi, p.264(1997).
- T. Yamahana, K. Tomeoka, T. Sekine, "Shock Metamorphism of the Murchison CM2 Chondrite in Shock Stage S4-S5: An Experimental Study", *Antarctic Meteorites XXII*, p.211, NIPR (1997).
- T. Sekine, "Shock Synthesis of Materials", in *High-Pressure Compression of Solid IV: Response of Highly Porous Solids to Shock Loading*, Chapt. 11, Springer-Verlag p.298(1997).
- Y. Wang and H. Kanda "Growth of HPHT diamonds in alkali halides: possible effects of oxygen contamination" *Diamond and Related Materials*, 7, 57(1998).
- M.I. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, V.D. Blank, K. Watanabe, "Disordered state in first order phase transitions: Hexagonal to cubic and back transitions in boron nitride" *Phys. Rev. B* 57, 5655(1998).
- T. Kobayashi, T. Sekine, O.V. Fat'yanov, E. Takazawa, Y.Q. Zhu, "Radiation Temperatures of Soda-Lime Glass in Its shock-Compressed Liquid State", *J. Appl. Phys.*, 83, 1711(1998).
- O. Mishima, H. E. Stanley, "Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water" *Nature*, 392, 164(1998).
- T. Kobayashi, T. Sekine, "Shock temperature Measurements by Optical Spectroscopy" in *Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.* 31(1998).
- T. Taniguchi, "Growth of cubic boron nitride single crystal under high pressure and high temperature" in *Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.*, 59(1998).
- E. Takazawa, T. Sekine, T. Kobayashi, Y.Q. Zhu, "Shock-induced Phase transformation of jadeite" in *Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.*, 197(1998).
- T. Tomeoka, Y. Yamahana, T. Sekine, "Shock Effects of a Carbonaceous Chondrite Meteorite: an experimental study" in *Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater.*, 205(1998).

(超高温領域)

- T. Ando, K. Yamamoto, N. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "Vapour-phase Oxidation of Diamond Surfaces in O₂ studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared and Temperature-programmed Desorption Spectroscopy", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3635(1993).
- T. Ando, J. Tanaka, N. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, N. Ohashi and S. Shimozaki, "Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Study of the Plasma-Fluorination of Diamond Surfaces using a Microwave Discharge in CF₄", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3105(1993).
- T. Ando, N. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "Thermal Hydrogenation of Diamond Surfaces studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared, Temperature-programmed Desorption and Laser Raman Spectroscopy", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 1783(1993).
- T. Ando, N. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "Diffuse Reflectance Infrared Fourier-transform Study of the Plasma-Hydrogenation of Diamond Surfaces", *J.*

- Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 1389(1993).
- T. Ando, S. Inoue, N. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, M. Yamada and T. Nakano, "Fourier-transform Infrared Photoacoustic Studies of Hydrogenated Diamond Surfaces", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 749 (1993).
- T. Ishigaki, Y. Bando, Y. Moriyoshi, M.I. Boulos, "Deposition from the Vapor Phase during Induction Plasma Treatment of Alumina Powders" J. Mater. Sci. 28, 4223(1993).
- S. Lawson and H. Kanda, "An annealing study of Nickel point defects in high-pressure synthetic diamond", J. Appl. Phys. 73, 3967(1993).
- S. Lawson and H. Kanda, "Nickel in diamond: an annealing study", Diamond and Related Materials, 2, 130(1993).
- S. Lawson, H. Kanda, M. Sekita, "New nickel-related optical absorption in high-pressure synthetic diamond" Phil. Mag. B 68, 39(1993).
- Y. Moriyoshi, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki and S. Matsumoto, "Microstructure and formation mechanism of ultrafine diamond powder by plasma CVD", J. Mater. Sci., (1993).
- T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, "High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond (111) and (100) surfaces", Phys. Rev. B, 48, 18348(1993).
- T. Ando, N. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "H-D Exchange Reaction on Diamond Surfaces Studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Spectroscopy", Diamond and Related Materials, 4, 607(1994).
- T. Ando, T. Aizawa, M. Kamo and Y. Sato, "Hydrogen Adsorption on Diamond Surfaces (in Japanese)", J. Vacuum Soc. Japan, 37, 573(1994).
- T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato and M. Kamo, "The Chemisorption of Hydrogen on Diamond Surfaces Studied by High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy", Diamond and Related Materials, 3, 975(1994).
- T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, T. Watanabe, A. Kamizawa, "Influence of Induction Plasma Treatment on Compositional Modification of Titanium Carbide Powders" Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 653(1994).
- S. Lawson, H. Kanda, H. Kiyota, T. Tsutsumi and H. Kawarada, "Cathodoluminescence from high-pressure synthetic and chemical vapor deposited diamond", J. Appl. Phys., 77, 4, 15(1994).
- S. Matsumoto, Johann Laimer and M. Shimokawa, "Growth of Diamond in a Pulsed Microwave Discharge", Diamond and Related Materials, 3, 231 (1994).
- S. Matsumoto and K. Hirabayashi, "Flattened Diamond Crystals Synthesized by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition in CO-H₂ System", J. Appl. Phys., 75, 1511(1994).
- T. Sato "An Effective Anion Series for the Catalysis of the Formation of Rhombohedral Boron Nitride (rBN)" Jap. J. Appl. Phys. 10, 158(1994).
- M. Sekita, Y. Miyazawa, S. Morita, Y. Sato, "Strong Tb³⁺ emission of TbAlO₃ at room temperature" Appl. Phys. Lett. 65(19) 2380(1994).
- J. Laimer, S. Matsumoto, "Atomic Hydrogen Concentrations in Pulsed Microwave Discharges Used for Diamond Synthesis" Plasma Chemistry and Plasma Processing 14, 117(1994).
- M. Hubacek, T. Sato, T. Ishii, "A Coexistence of Boron Nitride and Boric Oxide" J. Solid State Chem. 109, 384(1994).
- E. Yasu, N. Ohashi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato and H. Kiyota, "Hall mobility and carrier concentration of boron-doped homoepitaxially grown diamond (001) films", Diamond and Related Materials, 4, 59(1994).
- L.J. Terminello, A. Chaiken, D.A. Lapiano-Smith, G.L. Doll, T. Sato, "Morphology and bonding measured from boron-nitride powders and films using near-edge X-ray absorption fine structure", J. Vacuum Sci. Technol. A12(4) 2462(1994).
- 萩尾 剛, 小林和夫, 佐藤忠夫, "ホウ酸メラミンの熱分解による BN の生成" 日本セラミックス協会誌 102, 1051(1994).
- T. Ando, K. Yamamoto, N. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "Oxidation of Diamond Surfaces studied by FTIR, TPD and TPR Spectroscopies", Adv. New Diamond Sci. Tech. S. Saito et al. ed., MYU, 431(1994).
- T. Ando, T. Aizawa, M. Kamo, Y. Sato, T. Anzai, H. Yamamoto, A. Wada, K. Domen and C. Hirose, "Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogenated Diamond Surfaces by Infrared-visible Sum-frequen-

- cy Generation (SFG)", Adv. New Diamond Sci. Tech. S. Saito et al. ed., MYU, 461(1994).
- T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, T. Watanabe, A. Kamizawa, "Substitution of Carbon in Titanium Carbide Powder by Thermal Plasma Treatment" Proc. Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics. p.247(1994)
- K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki and S. Matsumoto, "Fabrication of diamond and diamond-like carbon by low pressure inductively coupled plasma CVD", Proc. MRS Fall Meeting, 363, 157(1994).
- M. Tarutani, T. Ando, M. Kamo, Y. Takai and R. Shimizu, "Cross-sectional TEM Observation of Homoepitaxial Diamond", Adv. New Diamond Sci. Tech. S. Saito et al. ed., MYU, 247(1994).
- K. Yamamoto, S. Suehara, T. Ando, S. Hishita, M. Kamo and Y. Sato, "Valence-band Photoemission Study of Hydrogenated diamond (111) Surface", Adv. New Diamond Sci. Tech. S. Saito et al. ed., MYU, 477(1994).
- H. Maguire, T. Ando, M. Kamo, W.Z.-Edling and H.-G. Busmann, "Scanning Tunnelling Microscopy Determination of Orthogonal Dimer Step Growth of Homoepitaxial p-Type (100) Diamond", Adv. New Diamond Sci. Tech. S. Saito et al. ed., MYU, 435(1994).
- S. Tanaka, K. Ikoma, H. Kiyota, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato, "Compositional inhomogeneity of Diamond-Grown Si Substrates Evaluated by Auger Electron Spectroscopy" Adv. New Diamond Sci. and Tech. p. 481(1994).
- T. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, Y. Takamatsu, S. Kawasaki, F. Okino, H. Tohara, "Diffuse Reflectance Infrared Fourier-transform Study of the Direct Thermal Fluorination of Diamond Powder Surfaces" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91, 3209(1995).
- T. Ando, K. Yamamoto, S. Suehara, M. Kamo, Y. Sato, S. Shimozaki and M. N. Gamo, "Interaction of chlorine with hydrogenated diamond surface", J. Chin. Chem. Soc., 285(1995).
- T. Ishigaki, J. Jurewicz, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, M.I. Boulos, "Compositional Modification of Titanium Carbide Powders by Induction Plasma Treatment" J. Mater. Sci. 30, 883(1995).
- T. Ishigaki, T. Sato, Y. Moriyoshi, M.I. Boulos, "Influence of Plasma Modification of Titanium Carbide Powder on Its Sintering Properties" J. Mater. Sci. Lett. 14, 1694(1995).
- 田中耕二, 末原 茂, "B-C-N 薄膜の光電子スペクトル解析" 電子情報通信学会誌 (C-II), J-78-C-II, 384(1995).
- K. K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, "Diamond Synthesis by Capacitively Coupled Radio Frequency Plasma with the Addition of Direct Current Power" Appl. Phys. Lett. 67, 3972(1995).
- M. Hubacek, T. Sato, "Preparation and Properties of a Compound in the B-C-N System" J. Solid State Chem. 114, 258(1995).
- K. Yamamoto, S. Suehara, T. Ando, S. Hishita, M. Kamo and Y. Sato, "Valence-band spectra of hydrogenated diamond (111) surface", Diamond and Related Materials, 4, 520(1995).
- T. Anzai, K. Domen, C. Hirose, T. Ando, Y. Sato, "Vibrational sum-frequency generation spectroscopy of a homoepitaxially-grown diamond C(100) surface" J. Molecular Structure 352/353, 455(1995).
- H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Ogushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, M. Iida, "Electrical properties of schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond(001) film" Appl. Phys. Lett. 67, 3596(1995).
- T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato and M. Kamo, "Secondary Ion Mass Spectrometric Study of P-doped Homoepitaxially Grown Diamond", Proc. the 2nd Inter. Symp. Ad. Mater., Y. Bando et al. ed., 245(1995).
- T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, J. Jurewicz, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, "Physical, Chemical and Microstructural Modification of Powders by Thermal Plasma Treatment" Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chemistry, Vol. 3, p.1313(1995).
- T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, T. Watanabe, A. Kamizawa, "Thermal Plasma Modification of Titanium Carbide Powder -Thermochemical Analysis and Experimental Study-" Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chemistry, Vol.3, P.1361(1995).
- M. Tarutani, Y. Takai, R. Shimizu, T. Ando, M. Kamo and Y. Bando, "Characterization of Defect Structures of Homoepitaxial Diamond by Cross-sectional

- TEM", Proc.the 2nd Inter. Symp. Ad. Mater., Y. Bando et al. ed., 261(1995).
- S. Komatsu, Y. Sato, "Experimental and theoretical approach to chemical beam epitaxy of cBN", NIST Suppl. p.885(1995).
- Y. Moriyoshi, S. Komatsu and T. Ishigaki, "Recent advances in producing c-BN and single crystal diamond films by CVD", Key Engineering Materials, 111/112, 267(1995).
- T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato, M. Kamo, "Oxygen impurities at the homoepitaxially grown diamond-substrate interface analyzed by secondary ion mass spectrometry" Diamond and Related Mater. 5, 34(1996).
- T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, T. Watanabe, A. Kamizawa, "In-flight formation of carbon-site vacancies and subsequent nitridation in titanium carbide powders during induction plasma treatment" J. Mater. Res. 11, 2811(1996).
- S. Komatsu, "Stable anionic site on hydrogenated (111) surface of diamond resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions" J. Appl. Phys. 80, 3319(1996).
- S.C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, Y. Sato, I. Kiflawi, A.T. Collins, "Spectroscopic study of cobalt-related optical centres in synthetic diamond" J. Appl. Phys. 79, 4348(1996).
- S. Matsumoto, "Development of diamond and cBN synthesis techniques under reduced pressure", J. Chem. Vap. Dep. 4288(1996).
- S. Matsumoto, N. Nishida, K. Akashi, K. Sugai, "Preparation of BN films by r.f. thermal plasma Chemical vapour deposition" J. Mater. Sci. 713(1996).
- 田中耕二, "サドルフィールド型イオン源によるBN膜における窒素イオンの役割" 電子情報通信学会誌 (C-II), J-79-C-II, 191(1996)
- J. Laimer, S. Matsumoto, "Pulsed Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Diamond" Int. J. Refractory & Hard Mater. 14, 179(1996).
- Y. Moriyoshi, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, N. Yokunaga, "Preparation and Characterization of Ultra Fine Diamond Powders by Using DC Arc Jet" J. Mater. Sci., 31, 3579(1996).
- K. Okano, S. Koizumi, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, "Low-threshold cold cathodes made of nitrogen-doped chemical-vapour-deposited diamond" Nature 381, 140(1996).
- T. Watanabe, A. Kamizawa, T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, "Numerical Analysis of Powder Behavior in Argon-Hydrogen and Argon-Nitrogen Radio Frequency Plasmas" J. Mater. Res., 11, 2598(1996).
- T. Ishigaki, H. Haneda, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, "Titanium carbide powders modified by in-flight induction plasma treatment" Proc. 3rd Asia-Pacific Conference on Plasma Sci.& Tech. p.559(1996).
- X. Fan, T. Ishigaki, Y. Sato, "Metastable eutectic reaction during in-flight induction plasma treatment of MoSi₂ powders" Proc. 3rd Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology p.341(1996).
- X. Fan, T. Ishigaki, "Phase Formation during In-flight Treatment of MoSi₂ Powders in an R.F. Induction Plasma" Proc. 9th National Thermal Spray Conf., p. 379 (1996).
- X. Fan, T. Ishigaki, "Crystal free energy for nucleation from the congruent melt of MoSi₂" J. Cryst. Growth 171, 166(1997).
- X. Fan, T. Ishigaki and Y. Sato, "Phase Formation in Molybdenum Disilicide Powders during In-flight Induction Plasma Treatment" J. Mater. Res., 12(5), 1315(1997).
- S. Komatsu, W. Yarbrough, and Y. Moriyoshi, "Structural stability of hydrogenated (100) surface of cubic boron nitride in comparison with diamond", J. Appl. Phys., 81(12) 7798(1997).
- S. Komatsu, "Photochemical depassivation of hydrogenated (100)nitrogen surface of cubic boron nitride", J.Mater. Res., 12(7), 1675(1997).
- M. Mieno, "Lattice Distortion of Microcrystalline Cubic Boron Nitride Measured by X-Ray Diffraction", Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1236(1997).
- K. Watanabe, H. Kanda, Y. Sato, S.C. Lawson, J. Isoya, "Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond" Diamond and Related Mater. 6, 99(1997).
- J.S. Cross, S. Komatsu, J. Tanaka, M. Mieno, Y. Suet-sugu, J. Sakaguchi, Y. Moriyoshi, "Hydrogen plasma transport and deposition of films from a solid boron source", J. Mater. Sci., 32, 3277(1997).
- M.N.-Gamo, T. Ando, K. Watanabe, P.A. Dennig, K. Yamamoto, Y. Sato, M. Sekita, "A non-diamond

- phose at the interface between oriented diamond and Si(100) observed by confocal raman spectroscopy" Appl. Phys. Lett. 70, 1530(1997).
- M.N.-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto and Y. Sato, "Nucleation and Growth of Oriented Diamond on (100) by Bias-assisted Chemical Vapor Deposition", J. Mater. Res., 12, 1351(1997).
- M.N.-Gamo, T. Ando, K. Watanabe, M. Sekita, P.A. Dennig, K.Yamamoto and Y.Sato, "Interfacial Structure of Oriented Diamond on Si(100) Characterized by Confocal Raman Spectroscopy", Diamond and Related Materials, 6, 1036(1997).
- J.Q. Li, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, "Short-Range-Order State in the $\text{Sr}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{5.5}\text{F}_{1+d}$ ($0 < x < 1$), J. Appl. Phys. 81, 1628(1997)
- J.Q.Li, Y. Matsui, S.K. Park, Y. Tokura, "Charge Ordered States in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, Phys. Rev. Lett. 79, 297(1997).
- J.Y. Guo, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, T. Ishigaki and M. Mieno, "Study of the Sintering Properties of Plasma-synthesized Ultrafine SiC Powders" J. Mater. Sci., 32, 5257(1997).
- V. Solozhenko, V. Turkevich and T. Sato, "Phase Stability of Graphite-like BC_4N up to 2100K and 7GPa", J. Amer. Ceram. Soc. 80[12], 3229(1997).
- T. Ando, K. Yamamoto, N. Ishii, Y. Sato, "Oxidation chemistry of diamond surfaces studied by fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopies" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.241 (1997).
- T. Ando, T. Aizawa, M. Sekita, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, "Optical and electron vibrational spectroscopies of hydrogen chemisorption on diamond surfaces" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.249(1997).
- T. Ando, K. Yamamoto, Y. Sato, M. Gamo, R. Haubner "Fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopic study on the oxidation of diamond surfaces using nitrous and nitric oxide" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.261(1997).
- X. Fan, T. Ishigaki and Y. Sato, "MoSi₂ Composite Powders Formation in the Argon-Nitrogen Induction Plasma", Proc. 13h International Symp. on Plasma Chemistry (Edited by C.K.Wu), Vol. 1, p. 1660 (1997).
- T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya, "Generation of Pulse-modulated RF Thermal Plasma at Atmospheric Pressure for Materials Processing" Proc. 13th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Edited by C.K. Wu), Vol. 1, p.150(1997).
- T. Ishigaki, X. Fan and M.I. Boulos, "Formation of Metastable Phases in Molybdenum Silicide and Alumina Powders During RF Thermal Plasma Treatment" Proc. 13th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Edited by C.K. Wu), Vol. 1, p.1428(1997).
- M. Sekita, T. Ando, "Instrumentation for the SFG experiments at NIRIM" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y. Sato et al, p.251(1997).
- K. Watanabe, S.C. Lawson, J. Isoya, H. Kanda, Y. Sato, "Optical Properties of Synthetic Type-IIb Diamond" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y. Sato et al, p.189(1997).
- M. Gamo, R.E. Rowles, K. Yamamoto, Y. Sato, T. Ando, "Interaction of chlorine with hydrogenated diamond surface" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.121(1997).
- M. Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, Y. Sato, "Nucleation and growth of oriented diamond on Si(100) by bias-assisted chemical vapor deposition" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y. Sato et al, p. 263(1997).
- M. Gamo, K. Watanabe, T. Ando, "Interfacial structures of oriented diamond on Si(100) characterized by confocal Raman spectroscopy" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.115 (1997)
- H. Kiyota, H. Ogushi, T. Ando, Y. Sato, "Semiconducting properties of homoepitaxially grown diamond (001) film" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y. Sato et al, p.167(1997).
- F. Okino, M. Matsuzawa, H. Tohara, T. Ando, Y. Sato, "Direct thermal fluorination of diamond surfaces" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.219(1997).
- T. Sakuta, J. Mostaghimi, K.C. Paul, T. Banjo and T. Ishigaki, "Analysis of Dynamic Behavior of in Induction Thermal Plasma under Pulse Modulated Condition" Proc. 13h Int.Symp. Plasma Chemistry

- (Edited by C.K. Wu), Vol. 1, p.263(1997).
- S. Shimizu, Y. Moriyoshi, T. Ikegami, T. Ishigaki and T. Sato, "Preparation of BN Nanotubes from BC_4N by a Rapid Quenching Method" Proc. 13th Int. Symp. Plasma Chemistry (Edited by C.K. Wu), Vol. 1, p. 1678(1997).
- H. Tomokage, H. Sato, H. Kiyota, T. Ando, "EBIC and SDLTS measurements on boron-doped homoepitaxially grown diamond" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., ed. Y.Sato et al, p.163(1997).
- S. Matsumoto, K.K. Chattopadhyay, M. Mieno and T. Ando, "An attempt to prepare carbon nitride by thermal plasma chemical vapor deposition from graphite and nitrogen", J. Mater. Res. 13, 180(1998).
- M.N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi and T. Ando, "In-depth Variations of Diamond Structures on Pt(111) Investigated by Confocal Raman Spectroscopy", J. Mater. Res. 13, 774(1998).
- K.P. Loh, I. Sakaguchi, M. Nishitani, T. Taniguchi and T. Ando, "Hydrogen-induced surface structure of cubic BN (100) studied by low energy electron diffraction and electron spectroscopic techniques", Phys. Rev. B, 57, 7266(1998).
- X. Fan, T. Ishigaki, "In-flight Nitridation and Carburization of MoSi_2 Powders as an Elementary Process of Reactive Spray Coating" Proc. 5th NIRIM Int. Sym. Adv. Mater., p.303(1998).
- T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, "Generation of Induction Thermal Plasma with Pulse-modulated Condition" Proc. 5th NIRIM Int. Sym. Adv. Mater., 299 (1998).
- K. Watanabe, S.C. Lawson, J. Isoya, H. Kanda, Y. Sato, "Spectroscopic study for boron-doped diamond", Proc. 5th NIRIM Int. Sym. Adv. Mater., p.101 (1998).
- (超微細領域)
- Y. Bando, Y. Kitami, K. Tomita, T. Honda and Y. Ishida, "A Newly Developed 300KV Field- Emission Analytical Transmission Electron Microscope", Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1704(1993).
- S. Horiuchi, "Arrangements of oxygen atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superconductors visualized by ultra-high-resolution electron microscopy", Materials Chemistry and Physics, 35, 139(1993).
- S. Horiuchi, "Visualization of oxygen atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ high-Tc superconductors by ultra-high-resolution electron microscopy", J. Electron Microscopy, 42, 166(1993).
- S. Horiuchi, A. Ono, "Structure of a twin boundary in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ " Jpn. J. Appl. Phys. 33, L304(1993).
- Y. Matsui, K. Yanagisawa, "High-Resolution Electron Microscopy on the Structure of Triple-Layer Defects Observed in Ca-Doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ", Condensed Matter and Materials Communications, 1, 41(1993).
- Y. Matsui, J. Akimitsu, M. Ogawa, M. Uehara, H. Nakata, "Incommensurate and commensurate superstructures in the oxycarbonate superconductor $\text{TiSr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_y$ ($x=2$)", Physica C, 217, 287 (1993).
- Y. Matsui, K. Yanagisawa, T. Hasegawa and T. Koizumi, "Effects of Fe-Doping on the Modulated Structures of Bi-Sr-Cu-O Superconductors", Physica C, 208, 51(1993).
- A. Ono and S. Horiuchi, "Synthesis of a new superconductor $(\text{Cu}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Y}_{12}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_x$ under high oxygen pressures", Physica C, 216, 165(1993).
- H. Shimomura, Y. Okada, H. Matsumoto, M. Kawabe, Y. Kitami and Y. Bando, "Reduction Mechanism of Dislocation Density in GaAs Films on Si Substrates", Jpn. J. Appl. Phys., 32, 632(1993).
- E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki and Y. Matsui, "Direct Oxidation of La_2CuO_4 in an Aqueous Solution of KMnO_4 ", Physica C, 207, 97(1993).
- M.E. Brito, T. Minegishi, H. Ichinose and Y. Bando, "Infiltration of nickel into silicon nitride during bonding", Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. on Advanced Materials, 15(1993)
- Y. Bando, Y. Kitami, K. Kurashima, K. Tomita, T. Honda and Y. Ishida, "Development and Application of a 300kV Field Emission Analytical Transmission Electron Microscope", Microbeam Analysis, 3, 279 (1994).
- Y. Bando, Y. Kitami, K. Kurashima, "Ultra high spatial resolution analysis with a 300kV field emission analytical transmission electron microscope", JEOL News, 316, 17(1994).
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, "Structural analysis of the nitrogen-adsorbed $\text{NbC}(111)$ surface", Phys. Rev. B, 50, 11074 (1994).

- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "A Structural Analysis of the HfB₂ (0001) Surface", Jpn. J. Appl. Phys. Series, 10, 172 (1994).
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Three-dimensional three-atom model for computer simulation of impact-collision ion scattering spectroscopy", Surface Science, 303, 247 (1994).
- S. Horiuchi and A. Ono, "Structure of a twin boundary in YBa₂Cu₃O_{6.9}", Jpn. J. Appl. Phys., 33, L304 (1994).
- R. Souda, K. Yamamoto, B. Tilley, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Charge exchange in low-energy proton-Surface scattering Studied by discrete variational X α cluster Calculations", Phys. Rev. B, 50, 18489 (1994).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Bond ionicity of alkaline-earth oxides studied by low-energy D⁺ scattering", Phys. Rev. B, 50, 4733 (1994).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Determination of bond ionicity using low-energy D⁺ Scattering", Phys. Rev. B, 50, 1934 (1994).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, "Effects of W segregation on oxidation of TiC(001) studied by low-energy ion scattering and Auger electron spectroscopy", Surface Science, Elsevier Science B, 315, 93 (1994).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, "Surface segregation in titanium carbide studied by low-energy Li⁺ ion scattering", Surface Science, 303, 179 (1994).
- C. Beeli and S. Horiuchi, "The structure and its reconstruction in the decagonal Al₇₀Mn₁₇Pd₁₃ quasicrystal, Phil. Mag. B, 70, 215 (1994).
- T. Onda, M. Piao, Y. Bando and K. Otsuka, "Chemical analysis of Ti₄₀Ni₄₀Nb₂₀ eutectic alloy by analytical electron microscopy", Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 18B, 1089 (1994).
- I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Hishita, A. Watanabe and J. Tanaka, "Oxygen diffusion in ion-implanted layer of Nb-doped SrTiO₃", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 94, 411 (1994).
- S. Takeda and S. Horiuchi, "Electron-diffraction Channeling effect on defect formation in Si with $\langle 110 \rangle$ zone-axis incidence", Ultramicroscopy, 56, 144 (1994).
- M.E. Brito, Y. Bando, M. Mitomo and S. Saito, "Microstructural features of sintered Si₃N₄/SiC-whiskers composites: mechanical integrity of whiskers", J. Mater. Science, 29, 250 (1994).
- B. Cao, H. Ichinose, M. Mori, Y. Ishida and Y. Bando, "Observation of defects in deformed and hydrogen-charged iron by electron microscopy", Phys. Rev. B, 30, 5886 (1994).
- S. Hishita, H. Haneda and S. Suehara, "Chemical states of implanted ions in an oxide crystal", Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B, 91, 571 (1994).
- T. Ikegami, V. Srikanth, H. Haneda and T. Mitsuhashi, "Direct Observation of Uncoated Surface of Insulators with Scanning Electron Microscopy 150°C and 500°C", J. Ceram. Soc. Japan, 102, 972 (1994).
- K. Ishizuka, H. Endo, N. Kuwano, D. Shindo, N. Tanaka and S. Horiuchi, "Standardization of the Computer Simulation of High-Resolution Transmission Electron Microscope Image-1-Calculaton of Diffraction Amplitudes by the Multi-Slice Method-", Electron Microscopy, 29, 141 (1994).
- M. Isobe, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "High-pressure synthesis of Y_{1-x}Ca_xSr₂GaCu₂O_{7- δ} (0 $\leq$ x $\leq$ 1.0)" Physica C 222, 310 (1994).
- M. Isobe, T. Kawashima, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "A New Series of High-Tc Superconductors AlSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} (n=4, Tc=110K; n=5, Tc=83K) prepared at high pressure", Physica C, 234, 120 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "A new oxycarbonate superconductor (Cu_{0.5}C_{0.5}) 2Ba₃Ca₂Cu₃O₁₁ (Tc=91K) prepared at high pressure", Physica C, 233, 143 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New oxycarbonate superconductors (Cu_{0.5}C_{0.5}) Ba₂Ca_nCu_{n+1}O_{2n+5} (n=2,3) prepared at high pressure", Physica C, 224, 69 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "A new series of oxycarbonate superconductors (Cu_{0.5}C_{0.5}) 2Ba₃Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+5} (n=4,5) prepared at high pressure", Physica C, 227, 95 (1994).
- A. Ono and S. Horiuchi, "High-Pressure Synthesis of Superconducting (Cu, C)-1212 Compound (Cu, C) Ba₂(Y, Ca)Cu₂O_z", Jap. J. Appl. Phys., 33, L1149

- (1994).
- A. Ono, S. Horiuchi and M. Tsutsumi, "High-pressure synthesis of bismuth oxycarbonate $\text{Bi}_2(\text{Bi}, \text{Sr}, \text{Ca})6\text{Ca}(\text{Cu}, \text{C})4\text{C}_2\text{O}_x$ ", *Physica C*, 226, 360 (1994).
- A. Ono and S. Horiuchi, "High-Pressure Synthesis and Electron Microscopic Study of 1212 Lead Cuprates $(\text{Pb}, \text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_2\text{O}_x$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 1839(1994).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and M. Isobe, "High-pressure synthesis of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)", *Physica C*, 222, 310(1994).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda, "New oxyborate superconductor, $\text{BSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ ($T_c=110\text{K}$) prepared at high pressure", *Physica C*, 241, 137(1994).
- S. Uchida, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, "High-resolution electron microscopy of homologous compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ", *J. Electron Microscopy*, 43, 146(1994).
- T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato, "Exchange of Hydrogen on Diamond (111) Surface with Gas-Phase Deuterium", *Adv. New Diamond Sci. and Tech.* S.Saito et al. ed., MYU, 457(1994).
- Y. Bando, H. Suematsu and M. Mitomo, "Grain boundary phase analysis of silicon nitride by a newly developed 300kv field-emission electron microscope", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 346, 733(1994).
- Y. Bando, "Subnanometer Level Analysis by 300KV FE-ATEM (Invited)", *Proc. 13th Int. Conf. on Electron Microscopy*, 591(1994).
- S. Horiuchi and Y. Matsui, "Development of high-resolution, high-voltage electron microscope and its applications to oxide superconductors", *Proc. 1st NIRIM Int. Symp. on Adv. Mater.*, 58(1994).
- T. Onda, M. Piao, Y. Bando and K. Otsuka, "Chemical analysis of $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}$ eutectic alloy by electron microscopy", *Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials*, 18B, 1089(1994).
- M. Isobe, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "High-Pressure synthesis of Ga/Al-based cuprate superconductors", *Proceeding of ISS'94*, (1994).
- A. Koga, S. Shibagaki, K. Kobayashi, Y. Matsui and J. Tanaka, "Preparation of ZnO Thin Films on Sapphire Substrates Using an MBE Technique", *Proc. Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics*. Tsukuba, 234(1994).
- J. Tanaka, S. Hishita and H. Haneda, "Chemical Bonding State and Defect Formation at Grain Boundaries in ZnO", *Proc. Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics*. Tsukuba, 103(1994).
- E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima and Y. Matsui, "A new Series of Oxycarbonate Superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_m\text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_2(m+n)+1$ ", *Proc. World Congress on Superconductivity*, (1994).
- S. Uchida, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, "Structure Determination of Homologous Compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ", *Proc. 13th Int. Conf. on Electron Microscopy*, 891(1994).
- S. Horiuchi, "Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy", book published from Noth-Holland, Amsterdam, 591(1994).
- R. Souda, "Interaction of alkali metals with solid surfaces studied by low-energy D^+ scattering", *Int. J. Modern Physics B*, 8, 679(1994).
- T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato, "Surface Vibrational Studies of CVD Diamond", *Diamond and Related Materials*, 4, 600(1995).
- Y. Bando, "Microstructure analysis of Advanced Ceramics by high resolution analytical electron microscopy", *J. Electron Microsc.*, 44, 115(1995).
- S. Horiuchi and A. Ono, "Twin boundary structure of a superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ crystal", *Interface Science*, 2, 239(1995).
- S. Horiuchi, L.L. He, M. Akaishi, "Semispiral structure of turbostratic boron nitride formed under high pressure and high temperature" *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1612(1995).
- S. Horiuchi, M. Hirasaka, M. Tsutsumi, K. Kosuda, M. Y. Szezer and L. Bendor, "Microstructures in high- T_c Bi(Pb)-family 2212 superconductors as revealed by scanning and transmission electron microscopy", *Microscopy Res. and Tech.*, 258(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Charge exchange in low-energy D^+ Scattering from O-, CO^- , and CsCl -adsorbed Pt(111) surfaces", *Nuclear Instr. and Methods B100*, 389(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, B. Tilley, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Neutralization and negative-ion formation by impact of low-energy H^+ on

- ionic compound surfaces", Surface Science Letters, 324, L349(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Low-energy H⁺, He⁺, N⁺, O⁺ and Ne⁺ scattering from metal and ionic-compound surfaces: neutralization and electronic excitation", Phys. Rev. B, 51, 7, 4463(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Electron promotion in low-energy rare-gas ion scattering from Solid Surfaces" Surf. Sci. 343, 104(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Band effect on inelastic rare gas collisions with solid surfaces" Phys. Rev.Lett. 75, 3552 (1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, Y. Ishizawa, "Capture and loss of valence electrons in low-energy proton scattering from TiC (001)" Surf. Sci. 345, 185(1995).
- S. Morito, J. Zhang, K. Otsuka, Y. Bando, "B2-10M (15R)-14(7R) successive martensite transformation in Ni₅₀Al_xMn_{50-x} alloys", J. Physique III, C8, 1053 (1995).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, A.I.Kirkland, "New Compound Sr₃Ca₃Cu₆O_{12±δ} with Modulated Superstructures" Jap. J. Appl. Phys. 34, L1591(1995).
- B. Tilley, T. Aizawa, R. Souda, W. Hayami, S. Otani and Y. Ishizawa, "Monolayer Graphite on a Tungsten-Segregated TiC(100) Surface", Solid State Comm., 94, 685(1995).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New series of oxide superconductors, BSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} (n=3-5) prepared at high pressure", Physica C, 254, 131(1995).
- C. Ohtsuki, Y. Aoki, T. Kokubo, Y. Bando, M. Neo and T. Nakamura, "Transmission electron microscopic observation of glass-ceramic A-W and apatite layer formed on its surface in a simulated body by fluid", J.J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 449(1995).
- T. Onda, M. Piao, Y. Bando, H. Ichinose, and K. Otsuka, "Electron Microscopy Study of the Eutectic Structure in Ti₄₀Ni₄₀Nb₂₀ Alloy", Mater. Trans., JIM, 36, 23(1995).
- A. Ono, L.L. He, S. Horiuchi, A. Watanabe, "Preparation and Structure of a new layered cuprate Ga₂(Sr, Nd)₄Nd₃Cu₄O_z" Physica C, 247, 91(1995).
- A. Ono, S. Horiuchi, "Superconducting cuprates in the Ba-Y-Cu-O and Ba-Y-Cu-C-O systems prepared at ~ 1.5GPa" Physica C, 247, 319(1995).
- A. Ono, S. Horiuchi, "High-pressure synthesis of (Cu, C)(Ba,Y)2YCu₂O_z and (Cu, C)Sr₂(Y,Sr)Cu₂O_z" Physica C, 249, 33(1995).
- A. Ono, S. Horiuchi, "High-Pressure Synthesis of Superconducting Cuprates with 1212-and 1222-Type Structures" Studies of High Temperature Superconductors, 16, 36(1995).
- I. Sakaguchi, V. Srikanth, T. Ikegami, H. Haneda, "Grain Boundary Diffusion of Oxygen in Alumina Ceramics" J. Amer. Ceram. Soc. 78, 2557(1995).
- H. Suematsu, Y. Bando and M. Mitomo, "Plasma Etching of TEM Samples for Observing Grain Boundary in Silicon Nitride", J. Electron Microscopy, 44, 159 (1995).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and J. Ramirez-Castellanos, "New series of oxysulfate superconductors (Cu_{0.5}S_{0.5})Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=3~7)", Physica C, 252, 221(1995).
- Y. Bando, "Ultra high spatial resolution analysis by a 300KV field emission analytical electron microscope", Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials, 39(1995).
- Y. Bando, "Ultimate elemental analysis of advanced materials with a 300kV FE-ATEM" Proc.Int.6th Beijing Conf.and Exhib.Instrum. Analysis, A27(1995).
- T. Nishimura, Y. Bando, M. Mitomo and H. Suematsu, "Microstructures of superplastic silicon nitride ceramics", Proc. IV European Ceram. Soc. Conf., p. 265(1995).
- H. Suematsu, Y. Bando, K. Kurashima and M. Mitomo, "Plasma Etching Technique for TEM Observation of Grain Boundary Phase in Silicon Nitride", Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. on Adv. Mater., 131(1995).
- S. Horiuchi and E. Takayama-Muromachi, "Bi-based high temperature superconductors", ed. by H. Maeda & K. Togano, Andrew N. Y. (1995).
- T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, T. Tanaka, Y. Ishizawa, "Molecular adsorption of oxygen on transition-metal carbide" Surf. Sci. 357/358, 645 (1996).

- Y. Bando, K. Kurashima, S. Nakano, "Modern applications of a new 300kV field emission transmission electron microscope to the study of advanced materials" *J. Europ. Ceram. Soc.* 16, 379-384(1996).
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, Y. Ishizawa, "Structural Analysis of NbC(111)-O and NbC(111)-D surfaces" *Surf.Sci.* 346, 158(1996).
- S. Horiuchi, L.L. He, M. Onoda, M. Akaishi, "Monoclinic phase of boron nitride appearing during the hexagonal cubic phase transition at high pressure and high temperature" *Appl. Phys. Lett.* 68, 182(1996).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, Y. Ishizawa, "Auger-type electron emission from energetic He⁺ ions interacting with the LaB₆(001) surface" *Surf. Sci.* 363, 133(1996).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, Y. Ishizawa, "Low-energy He and Ne scattering from Al(111) reionization versus autoionization" *Surf. Sci.* 363, 139(1996).
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H.Yusa, "Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure" *Appl. Phys. Lett.* 69, 2045(1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, A. I. Kirkland "Structural study of Sr₃Ca₃Cu₆O_{15±δ} by HRTEM" *Physica C*, 262, 285(1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, "Structural Disorders in the Superconducting GaSr₂Ca₃Cu₄O_y", *J. Solid State Chem.* 123, 378(1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, "Structural Characterization of the Superconducting GaSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}" *Advances in Superconductivity VIII*, p.325(1996).
- I. Sakaguchi, H. Haneda, J. Tanaka, T. Yanagitani, "Effect of composition on the oxygen tracer diffusion in transparent yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics" *J. Amer. Ceram. Soc.* 79, 1627(1996).
- I. Sakaguchi, H. Haneda, V. Srikanth, T. Ikegami, "An effect of second phase on oxygen grain boundary diffusion in MgO-doped poly-crystalline alumina" *Mater. Res. Bull.* 31, 837(1996).
- I. Sakaguchi, H. Haneda, "Oxygen tracer diffusion in single-crystal CaTiO₃" *J. Solid State Chem.* 124, 195(1996).
- N. Fukata, S. Sasaki, S. Fujimura, H. Haneda, K. Murakami, "Hydrogen passivation of donors and hydrogen states in heavily doped n-type silicon" *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 3937(1996).
- N. Iyi, M. Goebbels, Y. Matsui, "The Al-rich part of the System CaO-Al₂O₃-MgO, Part II. Structure Refinement of Two New Magneto-plumbite-Related phases" *J. Solid State Chem.* 120, 364(1996).
- M. Isobe, J. Li, Y. Matsui, F. Izumi, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, "Synthesis, crystal structures and superconductivity of new copper oxyfluorides Sr₂RCu₂O₅F (R=Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb)" *Physica C*, 269, 5(1996).
- M. Kato, D. J. O'Connor, K. Yamamoto, R. Souda, "Neutralization of a proton at adsorbate-covered metal surfaces" *Surf. Sci.* 363, 150(1996).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New oxyfluoride superconductors Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+δ}F_{2±y} (n=2; Tc=99K, n=3; Tc=111K) prepared at high pressure" *Physica C*, 254, 313(1996).
- Q.B. Lu, R. Souda, B.V. King, "Electronic-structure modification and the adsorption site of oxygen on alkali (Cs) covered surfaces studied by normal exit Li⁺ ion spectroscopy" *Phys. Rev. Lett.* 77, 3236(1996).
- Q.B. Lu, R. Souda, D.J. O'Connor, B.V. King, R.J. MacDonald "Electronic-structure effect on core-level excitation and charge transfer in ions scattering from alkali-metal-covered surfaces" *Phys. Rev. B* 54, 8389(1996).
- A.T. Matveev, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New High-Tc superconductor, (Ge_zCu_{1-z})Sr₂Ca_{2-x}Y_xCu₃O_y ((Ge, Cu)-1223) prepared under high pressure" *Physica C*, 262, 279(1996).
- K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, H. Haneda, "Hydrogen molecules in crystalline silicon treated with atomic hydrogen" *Phys. Rev. Lett.* 77, 3161(1996).
- S. Otani, R. Souda, Y. Ishizawa, "Crystal growth and thermionic emission properties of boron-rich LaB₆ and CeB₆" *J. Ceram. Soc. Jap.* 104, 1088(1996).
- K. Oyoshi, S. Hishita, K. Wada, S. Suehara, T. Aizawa, "Roughness study of ion-irradiated silica glass sur-

- face" Appl. Surf. Sci. 100/101, 374(1996).
- Y. Tanaka, M. Ishizuka, L.L. He, S. Horiuchi, H. Maeda, "Jc property and microstructure of Bi2223 tapes made using AgCu alloy sheaths doped with Ti, Zr or Hf" Physica C, 268, 133(1996)
- K. Terabe, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi, K. Kitamura, "Transmission electron microscopy observation and optical property of sol-gel derived LiNb3 films" J. Mater. Res. 11, 3152(1996).
- H. Haneda, S. Hishita, K. Oyoshi, T. Mitsuhashi, "Corrosion of ceramics in potassium solution" Proc. MATERIAL CHEMISTRY '96, p.663(1996).
- H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Ishigaki, J. Tanaka, "Metastable defects in perovskite structure" Proc. 6th Tohwa Univ. Int. Symp. p.251(1996).
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, T. Aizawa, "Ion beam induced crystallization of copper films" Proc. Int. Symp. Mater. Chem. '96 p.781(1996).
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, T. Aizawa, "Effects of ion beam irradiation on the crystallization of copper films" Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.396, 195(1996).
- K. Oyoshi, S. Hishita, K. Wada, S. Suehara, T. Aizawa, H. Haneda, "Ion beam induced morphological changes in silica glass" Proc. Int. Symp. Mater. Chem. '96 p.775(1996).
- T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa, "Hydrogen adsorption on transition-metal carbide (111) surfaces" Surface Science, 381, 157(1997).
- Y. Matsui, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of High-Tc Oxycarbonate Superconductor", J. Electron Microsc., 46, 135(1997).
- M. Cantoni, Y. Tanaka, M. Ishizuka, S. Horiuchi, "Microstructure evolution in high Tc Bi(Pb)-2223/Ag (Hf) tapes", Physica C, 276, 134(1997).
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Kurashima, T. Tamiya, K. Takemura, and H. Yusa, "High-resolution analytical electron microscopy of boron nitrides laser heated at high pressure", J. Electron Microsc., 46, 281(1997).
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, K. Tamiya, and H. Yusa, "Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation", Chem. Phys. Lett., 3-4, 191(1997).
- J. Li, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, "Short-Range-Order State in the $\text{Sr}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}\text{F}_{1+d}$ ($0 < x < 1$)", J. Appl. Phys. 81, 1628(1997).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, "A modulated structure of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ as revealed by high-resolution electron microscopy", J. Electron Microsc., 46, 119(1997).
- 永田 肇, 羽田 肇, 坂口 勲, 竹中 正, 田中順三, "PLZT セラミックスと Ag 電極間の反応及び拡散", 日本セラミックス協会学術雑誌, 105, 805(1997).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, "Structural order/disorder in the $\text{AlSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ Compound", J. Solid State Chem. 133, 434(1997).
- I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, K.P. Loh, H. Haneda, S. Hishita and T. Ando. "Silicon Incorporation into CVD Diamond: A Role of Oxygen", Appl. Phys. Lett., 71, 629(1997).
- O. Stephan, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima, T. Tamiya, K. Sasaki and M. Akaisi, "Onion-like structure and small nested fullerenes formation under electron irradiation of turbostratic BC_2N ", Appl. Phys. Lett. 70, 2383-2385(1997).
- N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, "Hydrogen molecules and hydrogen-related defects in polycrystalline silicon," Phys. Rev. B, 56, (1997).
- H. Shigetani, K. Kobayashi, M. Fujimoto, W. Sugimura, Y. Matsui, J. Tanaka, "BaTiO₃ thin films grown on SrTiO₃ substrates by a molecular-beam-epitaxy method using oxygen radicals, J. Appl. Phys. 81, 693(1997).
- C. Wang, M. Mitomo, T. Nisimura, Y. Bando, "Grain boundary film thicknesses in super-plastically deformed silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc., 80, 1213(1997).
- Y. Bando, "Applications of field-emission analytical electron microscopy to advanced materials" Proc. the Asian Science Seminar on New Direction in Transmission Electron Microscopy and New-characterization of Materials, Kyushu Univ., p.68(1997).
- Y. Bando, C. Li, M. Nakamura, N. Kimizuka, "HRTEM

- study of a modulated structure in homologous compounds $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ", Proc. Microscopy & Microanalysis '97, Cleveland, p.560(1997).
- Y. Bando, M. Mitomo, H. Suematsu, C. Wang, T. Nishimura, "Grain boundary structures of silicon nitrides as revealed by 300kV FE-TEM", The 4th IUMRS International Conf. in Asia, p.440(1997).
- I. Sakaguchi, M.N. Gamo, K.P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, T. Ando, "Effect of Oxygen Addition on Boron Incorporation on Semiconductive Diamond CVD," Proc. of DRM '97.
- O. Stephan, Y. Bando, K. Kurashima, "Small onions formation under electron irradiation of turbostratic BC_2N and turbostratic BN", Proc. Microscopy & Microanalysis '97, Cleveland, p.540(1997).
- O. Stephan, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima, T. Tamiya, "In-situ observations of small onions formation under electron irradiation of turbostratic BC_2N and turbostratic BN", Proc. Electron Microscopy and Analysis 1997 Ser. No.153, p.367(1997).
- T. Tamiya, Y. Bando, D. Golberg, M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, "Tip-end and bottom structure of BN nanotubes by laser heating under high pressure", Proc. Electron Microscopy and Analysis 1997 Ser.No.153, p.589(1997).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "A superspace group of the modulated structure in homologous compounds $\text{InIn}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{ZnO})_m$ ", Proc. Electron Microscopy and Analysis 1997 Ser.No.153, p.475(1997).
- M. Isobe, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, "Synthesis and Crystal Structures of 326-Type New Cuprates, $(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_6$ ", Advances in Superconductivity IX, 353(1997).
- L. He, M. Akaishi, S. Horiuchi, "Structural evolution in boron nitride during the hexagonal-cubic phase transition under high pressure at high temperature" Microsc. Res. Tec. 40, 243(1998).
- J. Li, Y. Matsui, T. Kimura, Y. Tokura, "Structure and Charge Ordered States in Layered Manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ", Phys. Rev. B 57, 3205(1998).
- Z. Hiroi, S. Horiuchi, "High-voltage high-resolution electron microscopy study of alkaline earth copper oxides", Microsc. Res. Tec. 40, 251(1998).
- D. Golberg, Y. Bando, T. Kurashima, T. Sasaki, "Curled structures formed by electron irradiation of graphitic BxC_{1-x} ($x < 0.2$)". Proc. 5th Int. Symp. Adv. Mater., 331(1998).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "Symmetry analysis to the modulated structure of $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($\text{R}=\text{In}$ and Fe ; $\text{M}=\text{In}$ and Fe ; $m=\text{integer}$) by superspace group approach", Proc. 5th Int. Symp. Adv. Mater., 343(1998)

7. 2 特許出願

石垣隆正, 守吉祐介, "自己傾斜型複合粒子の製造方法", 5-200988, 93.7.21.

松本精一郎, 佐藤忠夫, "熱分解による窒化ホウ素の合成法", 5-343559, 93.12.15

沢田勉, 井伊伸夫, "高圧下における溶液からの結晶の育成方法と装置" 5-271259, 93.10.4.

沢田 勉, 増田安次, 竹村謙一, "高圧容器", 6-217987, 94.8.1.

松本精一郎, K. K.Chattopadhyay, "ダイヤモンドの合成方法", 7-212447, 95.7.27.

大谷茂樹, 左右田龍太郎, 石沢芳夫, "六ホウ化希土類電子放射材", 7-349891, 95.12.21.

佐藤忠夫, M.Hubacek, "窒化ホウ素焼結体の製造方法", 7-23484, 95.1.18.

佐藤忠夫, M.Hubacek, "窒化ホウ素複合体の製造方法", 7-23509, 95.1.18.

佐藤忠夫, M.Hubacek, "結晶質窒化ホウ素の製造方法", 7-23513, 95.1.18.

沢田 勉, 竹村謙一, "ダイヤモンドアンビルセル", 7-330832, 95.12.19.

加茂睦和, 小泉聡, "リンドープダイヤモンドの合成", 8-252376, 96.9.3

関根利守, 小林敬道, "衝撃試料回収方法", 8-50948, 96.2.14.

田中耕二, 畑野東一, "陽極供給型イオン源装置", 8-122642, 96.4.19

渡辺賢司, 佐藤洋一郎, "フィルター型分光器", 9-76463, 97.3.12.

発 行 日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第106号
COE育成プロジェクト（前期）超常環境を利用した先端材料研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
