

# 物性研だより

第19卷  
第5号  
1980年1月

## 目 次

○「内と外から見た物性研」	守屋 健	1
○物性研に着任して	黒田 寛人	5
○研究室だより		
○秋本研究室	秋本俊一	8
○箕村研究室	箕村 茂	15
物性研談話会		25
物性研ニュース		
○人事異動		29
○テクニカルレポート新刊リスト		30
編集後記		

東京大学物性研究所

## 「内と外から見た物性研」

名古屋工大物理

守屋 健

先日、物性研究所から表記の題で何か書くようにと手紙をいただきました。物性研を出てからまだ日も浅いのですが、慣れない毎日が気忙しく、すっかり昔のことのような気がしておりました。これを機会に、あらためてお世話になった方々がなつかしく想い出されました。

申し遅れましたが、私は塑性部門において低温塑性の研究（と物性研人のたしなみとしての卓球らしきもの少々）をやっておりました。そして、いま、名古屋工業大学物理学教室の三階にある居室の窓から南方の景色を眺めています。さて、「内と外から……」ということですが、まずは、この窓から外を見てみることにします。見下せば、芝生を隔ててR I 実験室と液化室が平屋の同じ棟に同居しています。また、そのすぐうしろの金網を越せば、狭い道路をはさんで、ビルが視界を遮っています。これは物性研のものとの居室からのものとほとんど変わりはありません。部屋番号が302号から305号に変わりましたが、その程度のちがいです。我が大学を外から見ても、物性研とはよく似ています。すなわち、まず単科大学です。町の中心近くに位置しているために、敷地はあまり広くはありませんが、隣りに公園があつたりして緑が多く、また寂かです。運動場が近くにないのもよく似た点でしょう。

悪ふざけはこのくらいにしておきますが、手紙を受けとったときの実感は正直なところ以上のようなものでした。何の異和感もなしに溶けこめたことは確かです。任期延長の重圧から解放され、通勤時間も一時間ほど短縮され、むしろ快適でさえありました。もっとも、転勤直後から大学が夏休みに入り、学生がいなくなっていたせいもあります。しかし、着任して早くも5ヶ月、講義にもようやく慣れ、新らしく研究計画を練りはじめた今日このごろになって、急に物性研にいないことが実感されはじめ、物性研とのちがいにも気がつくようになりました。無意識に甘受してきた諸々の恩恵が、今になってありがたく思い出されます。そこで改めて、物性研とは何か、を私なりに考えてみることにしました。これには、たびたび電話で激励して下さった編集責任者氏にも大いに感謝しなければならないのは申し上げるまでもございません。

これまで、「内と外から……」を書くのは、物性研に籍をおいた者が行なう儀式であって、思いつくまゝを述べればそれでよいのだと考えてきました。しかし、念のためにと思って過去の物性研だよりを2、3部開いてみて、改めて今までの考え方安易すぎたことに気づきました。そこには、私が漠然としか捉えていなかつたいろいろな問題が、その解決策をも含めて明快に議

論してありました。手紙に、「物性研のみならず、広く全国の大学、研究所に配布されております」とわざわざ注釈がつけてあるのが気になりました。しかし、原稿締切日は近づくし、今さら物性研に戻って議論してくるわけにもいきませんので、厚顔ではありますが、思いつくままを多少無責任に述べさせていただきます。編集責任者氏が手紙に付け加えて下さいました、「特に題目にこだわらず……」の精神を曲げてまげて活用させていただきました。

私が物性研に着任してまず感じましたことは、何といっても、研究者の粒ぞろいで層の厚いことでした。静まりかえった建物からは殺気のようなものさえ感じられました。しかし、それにもまして不思議な感じがしたのは、これだけの研究所にしては何んと学生が少ないのだろう、ということでした。物性研のおそろしいような雰囲気は、人間が少ないとその一因だったようです。これは、物性研が学部ではないからあたりまえだ、といつてしまえば確かにそのとうりです。研究所には教育以外の重要な役割があるのだ、といわれれば分かったような気になります。しかし、何か渋然としないものが残っておりました。“子だくさん”的研究室から移ってきたための単なるとまどいか、とも思いました。それ以上深く考えたことはなかったのですが、不思議に鮮明な印象としていつまでも心に焼きついておりました。それが今回の手紙をきっかけに、またまた思い出されたのです。一つには、これは私が今年から講議を受けもつようになって、多くの学生と接するようになったという個人的体験にも依っているのでしょうか、それだけではすまされない重要な問題であると思われます。そこで、物性研における教育ということを中心に、考えてみたことを述べさせていただきたいと思います。

物性研について考えるときには、きまって物性研が掲げている目標なるものがとりあげられます。それは、共同利用の促進と、物性研究のピークをつくること、の2点であります。このこと自体に何の異論もありません。他の大学にくらべ、設備や人材が圧倒的優位にあった設立当初においては、これ以外の目的が二次的なものとみなされたとしても決しておかしくはなかったものと思われます。今日でも看板どうり、各地からの施設の利用者は跡を絶ちませんし、ピークをなす研究ももちろん行なわれています。

しかしながら、幸いなことに――といってよいと思いますが――、少なくとも設備の点では他の大学とそれほどの差がなくなった現在では、共同利用は当初期待されたほどの意味はもっていないと考えられます。同じ理由で、ピークとなる研究も、もはや物性研だけのものではあり得ないことは明らかです。かえって、現実に即さない矛盾点がいろいろ指摘されているのは周知の通りです。このような問題は物性研の将来計画として早くからとりあげられ、私が物性研に着任する直前にも、全所的に大がかりな議論が展開されたと聞いております。その結果として、客員部門が新設され、何本かの柱とよばれる大型の計画が策定され、SOR物性部門などが実際に誕

生したことはたいへん意義あることで、今後の発展に期待するものであります。

これとは別に、私がここで問題にしたいと思いますのは、物性研における教育についてであります。物性研の目的を遂行するためには、雑事に煩らわされることなく、最先端の研究に専念することがもっとも重要であることは、もちろん理解しているつもりであります。それはあくまで程度の問題であって、研究と教育を切り離すことは本来できないことであることは論を待たないであります。優秀な設備さえあれば、少々の犠牲は止むを得ない、という時代ではもはやないはずです。後継者が不必要であるような独善的な研究が物性研で許されてよいはずではないと思われます。物性研が、ピークとなる研究を目標とするならば、そのような環境でこそ眞の教育も可能となるはずです。そのようなところをおいて、他のどこに教育の場があるのでしょうか。

周囲を見廻してみると明らかなように、すぐれた研究者がすぐれた研究を行なっている環境でのみ、すぐれた研究者が生み、育てられております。その逆が必ずしも真でないのが私にとっては残念なことですが、それは別として、設備が特別なものでないにかかわらず、物性研から多くのすぐれた業績と人材が輩出していることは、まさにその証拠といえます。このように考えると、ピークとなる研究を連続的に生みだすために、すぐれた研究者を再生産することも、研究のピークをつくる目的に含めるべきだと思うのです。幸いなことに、私は今まで、人に羨まれるほど指導者に恵まれてきました。そのため、かえって、その有難みが十分に理解できなかったくらいがあります。しかし、いま一人で放り出され、また教壇に立つようになってみると、よき指導者がいかに得難いものであるかが今さらながら痛感されます。すぐれた研究者が備えもつ独特な迫力を膚で感じながら、研究をともにするぜい沢は、少々高価な設備とは比べるべきものではなく、少しでも多くの人たちと分からち合いたいものであります。

教育の義務があると、物性研のサービス機関としての機能に支障を来たすのではないか、といった考え方も理屈のうえからもあり得るでしょう。しかしながら、考えてみると、一つの研究について共同利用がもてはやされるのは、その長い研究の歴史におけるほんの一時期なのであります。残りの大部分の期間は、他の大学におけると同様、地道な研究に費やされているのが現実であります。むしろ、共同利用が必要とされるような、研究のピーク時にこそ教育も価値があり、必要でもあるといえます。したがって、教育とサービスは二者択一ではなく、両立させなければならないものであると考えられます。

物性研がとくに高い能率を目指す以上、そこで教育の対象は、従来どうり大学院生以上の人たちであるべきでしょう。物性研の存続を認めるならば、このぜい沢は許されるべきです。万難を排して、物性研独自の大学院生を探る必要があります。これは、以前から指摘されている人手不足の解消にもつながるでしょう。世界のピークをなす研究が、所員、助手、技官の計3人で行

なわれている寂しい現実が好ましいはずはありません。人手を共同利用に頼るのも一法でしょうが、実際には困難であることは今までの経験から明らかなようです。

結論的にいえば、従来いわれてきた物性研の目的なるものを時代の要請に合わせて実行しようとする努力は、もちろん大切なことではあります、問題は、それ以外の目的、とくに教育の問題、が軽視されているのではないかという点であります。経済的な苦境にあって、物性研が日本の物性研究を背負って、やむなく立ち上がった特殊な状況を考えれば、目的を絞らざるを得なかつたことは、それなりに当然であったといえます。しかし、すでにそのような時代は過去のものであります。神武の時代に旅立ち、紛争の動乱期をくぐり抜け、いま昭和元禄時代にいる我々は、価値感も多様化しており、もはやその場しのぎの物質的な富だけでは満足できなくなつております。物性研はもっと高い理想の山を目指して登りはじめるべきだと思うのです。今ある層の厚い研究者をもつてすれば、それは容易に征服できるはずです。これは、やがて襲ってくるといわれるエネルギー不足の津波にも安全であるにちがいないと思うのです。

使命感のみ先走って、いたずらに物性研の柱を数えるばかりではなく、もっと自然な環境の中で、有能な指導者と志ある多くの若い人々が研究に打ち込む姿、またその当然の帰結として、そこから多くの研究のピークと有能な研究者が生み出されていく姿、これこそが、物性研の内からでもなく、外からでもなく、私が夢見る物性研であります。研究と教育が調和してこそ学問の健全な発展があることを、いまこそ強調すべきではないでしょうか。

物性研302号室から永い間見馴れた東京タワーは、年々増加するビルの谷間に、そのか細い姿を隠してゆきます。かろうじて、そのピークを主張している姿は、物性研がいま置かれている立場を象徴しているようにみえます。これがやがては、広大な裾野の上に立つ、故郷から見る日本アルプスの銀嶺のように、ふたたび偉大な姿に生まれ変わってくれることを心から念ずるものであります。

とりとめもないことを書いて貴重な紙面を無駄にしましたことをお詫びいたします。もちろん時間まで無駄にされた方は編集責任者氏とよほどの閑人（もしかすると余力をもてあましている人）でしょう。御礼申し上げます。最後になりましたが、物性研には永い間本当にお世話になりました。そこで貴重な体験を糧として、ピークを目指すつもりであります。皆様の御健勝の程、お祈り申し上げます。

## 物性研に着任して

黒田寛人

“物性研に着任して”などという正面きった、しっかりした題がついているが、何か一言、言わせて頂きたい等というのでは勿論ないのである。本当の事情は、所属が物性研に移りしばらくたったなという頃、世話人の方から、物性研だよりに上記の標題で何か書けという御依頼（というより、何だかことわれないという感じだと思えた）があったから、というわけである。何とかお断りしようと思ったのであるが、“新しく物性研にこられた人は皆、そうされていますよ”という風に言われると、私には“なるほど、新しく来たのは事実だし、そんなものかなあ”と思わされて引き受けさせられてしまったわけである。但し、その時に「かたくるしくなく気楽に書いていいですよ」といわれた様な気がすると思えるのが、（実は本当にそう言られたのかどうかは、定かでない）唯一の依り所である。そういうわけで、まともな事なんかでてこなくても私の責任ではないのであると自分に言いきかせながら、“それでも何かまともな事でも書かなければいけないんだろうなあ”と考えながら、考えあぐねている現状なのである。

ところで、この“物性研だより”なるものを少し考えてみたいと思う。物性研だよりは共同利用研究所としての物性研究所の広報的な役割に、事実報告と親睦誌的要素がつけ加わった性格のものではないかと思われる、（勿論、このように推測したり、他の事に關してもいろいろな感想をもつのは、筆者の個人的なもので、無知のためにまちがっていたり、見当違いがあるかもしれない。もしその様な事があっても、全く他意はないのであるからお許し頂きたい）。その形式からうける印象は東京大学の学内広報をもう少し、簡単にしたものといったところである。

巻頭とおぼしきあたりに、毎号、物性研から他の大学や研究機関等に移られた方や、今筆者が書かされている様に、他所から新しい物性研に着任した人達の文が掲載されている。

そのうち、圧倒的に多いのは前者の方々からのものであり、中には大変卒直な感想を述べられた方もあり、筆者も部外者であった頃には、時々おもしろく読ませて頂き、かつ物性研の様子を知るよですがとした覚えがある。その形式、内容ともに自由さが感じられ、“さすが、大学しかも研究所ともなれば、言論の自由があるのだ”と思ったわけである。

大体において、物性研から他所へ移られた方々の寄稿の方が面白く、内容が豊富という傾向があると思われるが、これは当然といえば当然であろう。なぜならば書く人も、読む人も（物性研の内情に詳しい人が多い。又、物性研に詳しく、興味がない人々は物性研だよりを読まないかも

知れない），互いに既知の仲である事が多いし，又書かれている内容についても，理解の程度こそ異っても知っている事が普通であるからである。又，その場合の寄稿者の方の感想や意見は，数年間の（それも最新の）実体験によるものであろうから迫力がある訳である。

それに対して，筆者の様に“着任して”などという場合には，内容および迫力ともに一般的にいって低下せざるを得ない。一般的にといったのは，大変有能でかつ，何でも論じてしまう論客の場合や，あるいは他の場合でもよろしいが，何事にも例外という事があるからである。一般的に考えると，その様な状態で，物性研究所などについて何か述べようとすると，大変偏見に満ちたものか，全く見当違いか，あるいは全く何の関係もないといった事になる恐れがある。しかし，あえてこういった事に少し価値を見出すとすれば，物性研という環境によってもたらされたのではないフレッシュな（別な言葉でいえば，全く事情を知らぬための無知な）観点より物事をながめる事ができ，ごく普通に考えられる，かも知れないという事ではなかろうか。

さて物性研究所という時に，不思議に思う事がある。それは日本語の“物性研究所”という名称と英語名の“ Institute for Solid State Physics ”という名称の相違である。日本語にすると固体物理学研究所とでもなかろうか。

論理的でリッジドに表現せねば気がすまぬ洋式表現では固体物理学研究所（ I S S P ）と表現し，包括的な表現を許す日本式表現では物性研究所であるのは，いろんな意味で妥当で自然であるかも知れない。しかし，英語には，例えれば物性に相当しうる quantum physics of matter 等があるし，日本の他の研究所にも，高エネルギー物理学研究所とかプラズマ研究所等，割合に直接的な表現のものもある。そういうわけで，なぜ“物性”研なのか，もう一度考える事も無駄ではあるまい。

今さらシャカに説法であろうが私なりの偏見も入った考え方では，物性というのは，物質の状態を研究する学問ではあるが，物質の状態を外からの摂動や外場（電磁場や光等）との“かかわり”（相互作用とでもいるべきか）という観点より積極的に研究する分野ではないかと考えている。勿論，舌ったらず的一面のみを見た意見である事は承知している）。その基礎となるものは固体物理学に代表される素励起の概念ではないかと思う。そういう観点よりみると，私達が興味をもっているレーザーやレーザープラズマ等の研究も大いに重要な対象に入る事はまちがいないと思える。しかし，又別の意味では，固体と全く関係がないという事もありうる訳で，この事は液体や，気体を扱う物理や化学（あるいは物性というのが正確かも知れない）においても事情は同じであろう。

現状では，固体物理学研究所。 I S S P という名称があるために制約されている等とは思わないが，それではたして十分で最適であるかというと別問題ではないかと考える。そう考えると，

物性研究所という名称は、実に包括的でうまいものだと今さらの様に思えるのである。たださるに考えると、包括的で何にでも合うという意味から“物性”という名称を評価するのではなく、物性という名称が最適としかいえないという様な、従来の固体物理の制約をこえた意味づけを与える事が出来れば、と考えるのである。

物性研究所という所は、外からみると大変静かで、格調高く、極めて“大学的”に見えたのである。いわば孤高の大人の独立の集りである。

しかし、我々の様な平凡な人間からみると、もっと集合体として、研究所として、何かがあつてもよいのではないかと思える面もある。

より多くの議論と、より多くの横の協力を一步として独立した研究室の集合として、はじめてひき出される様な将来への希求という様なものがもっとあるべきではないだろうか、というのが私のもつ無知なるが故の感じである。物性研の将来計画というのも、常にそういう観点よりながめ努力してゆきたいというのが、現在の私見である。

物性研の将来の展望等を描こうとし、将来計画の実行に参画しようと思い、そこでその大変さを苦慮すると、語る言葉は少くなり、“不言実行”という事で努力しながら、多くの方の御協力を得て行きたいというのが現在の“着任して”的感想である。

## 研究室だより

### 秋 本 研 究 室

#### — 超高圧共通実験室を含めて —

秋 本 俊 一

「物性研だより」には、最近古参所員の「研究室だより」がつづいているが、以下の報告もその一環である。ただ多少の特徴をだすために、研究室の創設以来、われわれの研究の進展に常に密接なかかわりあいをもってきた超高圧共通実験室の報告も兼ねさせていただくことにする。

筆者は物性研就任以来 18 年余になるが、その間、庄野安彦君（現在東北大金研）、井田喜明君（現在東大海洋研）、八木健彦君（昭和 53 年 12 月就任）が研究室助手として、城谷一民君が研究室技官として、また川田薰君（現在三菱金属中央研究所）が超高圧共通実験室助手として、研究活動を支えてくれてきている。前回の「秋本研究室だより」をいつ書いたか記憶が定かでないが、たぶん庄野君時代のことは書かれていると思うので、ここには井田君就任（1972）以後の研究活動を中心に報告したい。

筆者の研究室は創設以来、一貫して超高圧高温下の物性研究を志して來た。これは筆者の物性研就任時における研究歴（地球物理）に起因しているが、研究対象としてとりあげられた物質も固体地球物理的関心からのもの（珪酸塩や酸化物）が多かった。そのため、固体物理の時流とは全く無関係に十数年仕事がすすめられてきたともいえる。物性研の中では極めて特異な研究室といえるであろう。

物性研究所の将来計画では極限物性の一つとして超高圧下の物性研究は 7 本の柱の一つに数えられている。実際、2 年間隔で開かれる超高圧研究に関する国際会議はまだまだ拡大傾向にあり、世界的にみてこの分野の仕事に研究者の関心の高いことを示している。物性研究所の重点研究の一翼をになう超高圧研究室で地球内部に関する研究が行なわれていても、そこで用いられている手法は、全くの固体物理学的な超高圧研究の手法であり、むしろ超高压力の発生や測定、相転移の検出等の基本的課題で、多くの物性研独自の新技術が育っていることを強調したい。以下には、いくつかの項目別に研究の経過と現状について報告しよう。

##### 1. 超高圧力の発生

研究室が創設されてから約 10 年間は、主力の超高圧高温発生装置としては、テトラヘド

ル・プレスがあるだけであった。この装置は 10~120 kbar という広い圧力領域にわたって安定した高温発生が可能な装置として、現在でも共同利用の要望も多く依然として第一線にある装置である。国際的にみて、わが国の超高压研究は多面体アンビル型装置を用いた研究に最大の特徴と優位性が見出されるが、物性研におけるテトラヘドラル・プレスの成功がその後のすぐれた多面体プレスの開発に直結していることはいうまでもない。共同利用研としての物性研の使命が果せた一例と考えられる。

研究が進展するにつれて、テトラヘドラル・プレスの能力ではだんだん物足らなくなってきたのは自然の成り行きであり、次に開発された装置は高温実験用の大型ブリッジマン・アンビルであった。超高压共通実験室所属の川田君の努力で 1970 年代のはじめに、150 kbar, 1400°C 程度の同時発生が可能になった。高温測定技術のノウハウを詳述したわれわれの論文 (Nishikawa, Akimoto, 1971) は、世界中の研究室でその後高温実験用ブリッジマン・アンビルをつくる際のテキストとなっている。

1970 年代には、固体地球科学の分野では国際協同研究として、地球内部ダイナミクス計画が実施され、筆者の研究室も超高压実験の立場からこの計画に関与することとなった。研究室には 5 ケ年間にわたって、特別の経費が配分されたので、この研究費を活用して、さらに一段と高い圧力発生が可能な超高压装置の開発を試みた。超高压共通実験室の川田君を中心になって製作した装置は、結局、二段式多数アンビル装置 (6 面体 - 8 面体加圧方式) となった。この装置は基本的には阪大基礎工川井研で開発された、所謂 split-sphere 式装置と同型であるが、物性研では split-cylinder 方式をとって、操作性の向上をねらった。さらに、特殊なガスケット材開発の成功は、超硬合金製アンビルの寿命の向上に著しく貢献し、常用 220 kbar, 1400°C の同時発生が可能である (アンビルの消耗をいとわず使用すれば 250 ~ 300 kbar 領域の高温実験も不可能ではない)。なお、この装置の中心部分を構成する特殊鋼製第一段アンビル系は、物性研機械工作工場の協力で製作されたものである。

筆者の研究室では、後述の超高压、高温下の相平衡、相転移の実験や、物質合成は、これまで上記の諸装置を用いておこなわれてきたが、昨年 3 月には、そろそろ老朽化も目立ちはじめたテトラヘドラル・プレスの代替機として、新型式の斜面駆動式キューピック・アンビル装置が特定研究の科研費で設備され、すでに稼動状態に入っている。この新装置は、運転操作の容易さと、大きな容積に均質な圧力発生ができるることに特徴があり、従来テトラヘドラル・プレスがカバーしていた圧力領域での実験の質的向上が期待できるものである。

1970 年代後半は、超高压の世界にとって大きな変革期であった。その原動力となったのはダイヤモンド・アンビル技術の飛躍的向上であり、軽量、安価なダイヤモンド・アンビルを用

いて、室温では容易に 200~300 kbar 領域の物性実験が可能になった。注意深く製作された装置を注意深く操作すれば、ついに静的加圧方式で 1 Mbar に手がとどくようになったことは驚異である。しかし、現状では、ダイヤモンド・アンビルも高温での使用には種々の制約があり、高温度（800°C以上）での定量的な実験は依然として困難である。また加圧できる試料の量が  $\mu g$  程度であり、前述の種々の多面体アンビル・プレスの試料が  $mg \sim 10 mg$  程度であることを対照的である。まだ当分の間、多面体アンビル・プレスとダイヤモンド・アンビルは相補的な関係にあると考えられる。筆者の研究室には、米国カーネギー地球物理研究所でダイヤモンド・アンビルの最先端技術を体得した八木君が、昨年末助手として就任したので、目下、高温実験用のダイヤモンド・アンビルを開発中であり、1980 年代の研究室の主力装置になるものと期待されている。

従来のダイヤモンド・アンビルには単結晶ダイヤモンドが使用されているが、現在、世界各国で工具としての需要から焼結ダイヤモンド（多結晶質）が開発中であり、近い将来、アンビル材としての焼結ダイヤモンドの用途が開けることも期待できる。その際には、多面体アンビル装置を用いて、Mbar 領域の高温実験の実現も夢ではないであろう。これは地球の問題としては地球核の問題になる。筆者は、わが国で飛躍的に向上した多面体アンビル装置の自主技術の実る時期が遠からず来るものと確信している。

## 2. 超高圧高温下の X 線回折

最近数年間、秋本研究室でもっとも精力的におこなわれた仕事は、超高圧高温下の X 線回折である。従来、高温高圧相平衡図の作製には、高温高圧相を常温常圧下にクウェンチしてしらべる試料急冷法がもっとも一般的な技術であり、実際、筆者の研究室でも数年前までは、主としてこの方法で相平衡図が画かれていた。しかし、試料によってはクウェンチ不能の物質もあり、また中には急冷の過程で準安定な第三の相の生成するものもあり、最終的に真の高温高圧安定相を確定するには、その場観察（*in situ measurements*）が不可欠な検出手段と考えられていた。高温高圧下の X 線回折はそのための技術であり、われわれは、ブリッジマン・アンビルを用いた予備実験の後に、X 線回折専用機の小型キューピック・プレス（推力：250 トン）を建設した。

X 線回折は相の同定ができるだけでなく、格子定数の決定もできるので、物質の状態方程式（圧力-体積-温度関係）の研究にも有用な技術であり、粉末試料を用いて多くの物質の状態方程式の研究がおこなわれることとなった。高压下における熱膨脹率、高温下における圧縮率に関する情報が、地球内部の理解に重要な意義をもっていることはいうまでもない。

1973年に完成したX線回折実験用キューピック・プレスは室温では約220kbarまでのX線回折実験が可能であり、1200℃程度の高温でも130kbar程度までの回折実験の実績をもっている。さらに、約100kbarまでの圧力領域ではメタノール／エタノール系の液体圧力媒体を使用して純静水圧下の回折実験が可能である。回折X線の検出には、当初は特性X線を用いた通例の角度分散法が採用されたが、最近は連続X線源と半導体検出器、多重波高分析器を組み合わせたエネルギー分散法も採用されて、実験の迅速化がはかられている。データ集積と処理には専用のコンピューターが使用されているが、ソフトが確立されるまでの段階で当時助手だった井田君の果してくれた役割はきわめて大きなものであった。

この新技術を用いた実験結果は、すでに多くの論文となって公表されているが、主要な成果を列記すれば以下のようになる。(a)標準試料の電気抵抗変化とNaClの格子定数の同時測定によって、Ba, Pb, Si, ZnSe, ZnS, GaAs等の圧力定点を決定した仕事(Yagi, Akimoto, 1976, 1977), (b)SiO<sub>2</sub>のcoesite→stishovite転移, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>のカナルン石→スピネル転移, ZnSiO<sub>3</sub>の輝石→イルメナイト転移の相境界をその場観察の高温高压X線回折実験できめた仕事(Yagi, Akimoto, 1976; Akimoto, Yagi, Inoue, 1977), (c)多くの酸化物や硅酸塩(たとえば $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>スティショバイト,  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\gamma$ Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\gamma$ Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\gamma$ Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, ZnSiO<sub>3</sub>イルメナイト, MgGeO<sub>3</sub>イルメナイト, 等)の純静水圧下の圧縮曲線の決定(Sato, 1977, Sato et al., 1978, Sato, Akimoto, 1979), (d)ハロゲン化アルカリの高压下の熱膨脹率を決定した仕事(Yagi, 1978), (e)エネルギー分散法を高压相転移のカイネティクス研究に応用した仕事(Akimoto, Hamaya, Yagi, 1979, Yagi, Akimoto, 1980, Hamaya, Akimoto, 1980)

これらの中で最後にあげた相転移のカイネティクスに関する仕事は、ごく最近はじめられたものであるが、エネルギー分散法の利点を生かした新分野の研究が拓かれるものと期待している。

近く建設される高エネルギー研のフォトン・ファクトリーにおいても、超高压下のX線回折は重要課題の一つにあげられているが、そこで使用されるダイヤモンド・アンビル以外の大型高压装置の候補としては、数百トン級のキューピック・プレスが有力である。高压装置の選択の際に、筆者の研究室の実績が参考資料として重視されたことは勿論である。フォトン・ファクトリーの超強力X線源を超高压下のX線回折に適用すれば、多くの利点が予測できるが、さきにあげた相転移のカイネティクス研究も恩恵をこうむるもの一つにあげられよう。

### 3. 超高压・高温下の相転移・相平衡（主として固体地球物理への応用）

筆者の研究室では、創設以来一貫して珪酸塩鉱物の相転移の研究をとおして、地球のマントルの構造をしらべてきた。地震学は地球内部の物性に関する情報（たとえば、弾性波の伝播速度や密度、圧縮率等）は教えてくれても、地球内部を構成する物質に関する情報は直接何ももたらしてくれない。地球の上部マントルを構成する物質に関する情報は、キンバレー岩中の捕獲岩や隕石の地球化学的研究を介して、断片的に得られているにすぎない。そこで、固体地球科学における超高压高温実験の本命は、モデル物質を地球内部と同じ圧力、温度条件に置いて、その安定相を決定し、物性を測定し、地震学的観測値との比較検討から漸次モデルを精密化してゆくことにあると思われる。

地球の上部マントル（少くとも深さ 200 km 程度まで）の主要構成鉱物は、量的に多い順にカンラン石、輝石、ザクロ石であると信じられているので、室内実験の手順としては、モデル物質としてまずカンラン石 [  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$  ] をとりあげ、次いで輝石 [ 主として  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$  ]、ザクロ石 [ 主として  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$  ] の順に超高压高温下の相平衡、相転移を論じ、最終的にはこれら三種の鉱物の混合物（モデルマントル岩石）に戻って精査するのが正攻法といえるであろう。

#### 3.1 カンラン石—変型スピネル—スピネル転移

地球の問題としては、 $\text{Mg}_2 \text{SiO}_4 - \text{Fe}_2 \text{SiO}_4$  系固溶体の Mg 側に興味があるが、この固溶体の全組成領域の圧力—温度相平衡図の完成を目標に仕事がすすめられてきた。最初は Fe 側からテトラヘドラル・プレスを用いてカンラン石—スピネル転移実験が開始されたが（Akimoto, Fujisawa, Katsura, 1965），組成が Mg 側に移行するにつれて相転移の圧力が上昇するため、高圧装置の開発を平行してすすめながら次第に相平衡図の空白域が縮少してきた。前述の大型ブリッジマン・アンビル装置や split-cylinder 式 6—8 面体加压装置はこの過程で製作された高圧装置である。結局 10 年以上かかって、この固溶体系の 50~230 kbar, 800~1200 °C 領域の相平衡図は完成した（Kawada, 1977）。この固溶体系では低圧相がカンラン石構造、高圧相がスピネル構造であるが、Mg 側には中間相として変型スピネル構造があらわれ、相図を複雑なものにしている。10 年以上も同じ課題を追及できたのは、多額の消耗品費（主として超硬合金製アンビルの破壊による）に対して安定した予算の裏づけがあったればこそで、筆者は物性研の有難味を痛感している。

なお、この固溶体系では、Mg 側のスピネル相はさらに高い圧力条件下では、 $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$  ペロフスカイトと  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O}$  に分解することがダイヤモンド・アンビルを用いた実験によってはじめて明らかにされたが、 $\text{Fe}_2 \text{SiO}_4$  スピネルが  $\text{SiO}_2$  スティショバイトと  $\text{Fe}_{1-x} \text{O}$

に分解する反応の相平衡図は筆者の研究室で画かれている。

### 3.2 輝石-ザクロ石系の高温高圧相平衡

ここ二三年,  $Mg_4Si_4O_{12}$  -  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  系,  $Fe_4Si_4O_{12}$  -  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$  系, および  $Ca_2Mg_2Si_4O_{12}$  -  $Ca_{15}Mg_{15}Al_2Si_3O_{12}$  系の相平衡が, 40~200 kbar, 850 ~ 1400°C の圧力・温度領域にわたってくわしくしらべられ, 載石-ザクロ石転移と輝石が変型スピネル(またはスピネル)と  $SiO_2$  スティショバイトに分解する反応の相図が完成した(Akaogi, Akimoto, 1977; 1979)。輝石とザクロ石が高圧下では複雑な化学組成をもったザクロ石構造の固溶体をつくることを明示した点および geobarometer としての応用の可能性をひらいた点でこれらの仕事は高い評価を得ている。最近, マントルのある深さ領域は, 載石とザクロ石を主要構成鉱物とするエクロジャイトと呼ばれる岩石からできているとの説もあり, 仮説を検証する基礎データとしてわれわれの相平衡図に寄せる期待はますます高まっている。

### 3.3 モデル・マントル岩石の高温高圧実験

岩石は鉱物の集合体であるので, 地球内部を完全に理解するには, 上述したカンラン石, 載石, ザクロ石のような鉱物が単独に存在した場合の挙動を知るだけでは不充分であり, これらの鉱物が共存した場合に生ずる現象にも特別の配慮が必要である。これらの鉱物は, いずれも  $Mg^{2+}$  と  $Fe^{2+}$  の間に連続置換が可能であるため, 高温高圧下でこれらの鉱物が共存した場合に生ずるもっとも興味ある問題は, 高圧鉱物間の  $Mg^{2+}$  -  $Fe^{2+}$  の分配関係の変化である。キンバレー岩中の捕獲岩を試料としたわれわれの実験結果によれば,  $Fe^{2+}$  は低圧ではザクロ石相に, また, 高圧下ではスピネル相に濃縮することが明らかにされた(Akaogi, Akimoto, 1979)。

### 3.4 $MgO$ - $SiO_2$ - $H_2O$ 系の高温高圧相平衡

この系の研究はマントルにおける  $H_2O$  の挙動を明らかにするために重要であり, 約 160 kbar, 1200°Cまでの圧力温度領域で, Mg/Si 比, および  $H_2O$  の量を変えた多くの試料について実験がおこなわれた。われわれの仕事から新高圧相として地球深部における存在が予言された相として,  $3Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$  (phase A),  $Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$  (コンドロダイイト),  $Mg(OH)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$  (クリノヒューマイト),  $Mg_{23}Si_8O_{42}H_6$  (phase B) をあげることができる(Yamamoto, Akimoto, 1974, 1977; Akaogi, Akimoto, 1979)。われわれの予言が契機となって, 実際にコンドロダイイトはマントル由来のキンバレー岩中に発見されるところとなった。

#### 4. 高温高圧下の新物質合成

高温高圧下の相転移の実験は、高圧相がクウェンチ可能な場合には、そのまま新物質合成の手段として有用である。さきに例示した珪酸塩の高圧相はすべてクウェンチ可能な物質であり、結晶化学的に興味深い新物質といえる。なかでも遷移金属元素を含んだ珪酸鉄スピネル単結晶については、所内の齊藤研究室との共同研究で、精密構造決定がおこなわれ、八面体位置を占める遷移金属元素の3d電子分布の局在性がしらべられた(Marumo et al., 1974, 1977)。これは珪酸塩スピネルでは $\text{Si}^{4+}$ が選択的に四面体位置をとるため、典型的な正スピネル構造をとる性質が利用されたものである。

共同利用で来所され、超高压共通実験室の施設を利用された所外の研究者との共同研究から生れた新物質にも物性的に興味深いものがある。早大理工学部の近研究室との共同研究からは、一連のペロフスカイト構造をもった遷移金属セレン化物、テルル化物( $\text{MSeO}_3$ ,  $\text{MTeO}_3$ ; M=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn)が高圧合成された。これらの中で $\text{CuSeO}_3$ は26Kにてキュリ一点をも強磁性体である(Kohn et al., 1976)。また阪大産研の旧森本研究室との共同研究からは、 $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ 系に変型スピネル構造とスピネル構造の中間型ともいえる構造をもった化合物が2種類合成され、スピネルの結晶化学に新しい問題を提起した。

#### 5. 今後の問題

地球内部の問題を取り扱っているかぎりは、超高压実験の対象に事欠くことはないので、次と新しい問題に対処して行かねばならぬことになる。筆者が物性研就任時に緊急に解決したいと思っていたマントル遷移層の構造にかかわる第一級の興味ある問題は、かなり時間はかかったものの、ほぼ満足すべき成果があげられたと自負している。まだまだ解決すべき問題は残されているが、これからは従来の路線から多少外れた分野の仕事もはじめたいと考えている。当面は、新しく設備された大容積のキューピック・プレスを活用して、高圧下での結晶の育成を試みる予定である。これまでに高圧合成された結晶の大きさは、最大のものでも100~200 $\mu\text{m}$ 程度であり、構造解析には充分な大きさであっても、到底精密な物性測定(たとえば超音波法による弾性定数の決定等)は不可能であった。そこで、せめてmm sizeの結晶を高圧下の融剤法や超高压水熱合成法の技術を開発しながら育成してみたいと考えている。mm sizeの結晶ができればブリルアン散乱法による弾性定数の決定も可能である。超高压部門ではこの方面的研究の芽も育ちつつあるが、緊急を要する場合には、外国の先発研究室との共同研究も考慮している。昨年、学術振興会の招へい研究員として筆者の研究室に2ヶ月滞在したNew Yo-

rk 州立大 Stony Brook の Dr. D. Weidner はプリルアン散乱法による弾性定数決定の先駆者の一人であり、来日の最大の目的は筆者の研究室で高圧鉱物の結晶を作成することにあった。研究室あげての協力で物性研での仕事は大成功をおさめたので、今後さらにこの共同研究の発展することも予測される。

実際、筆者の研究室は、世界各国に珪酸塩の高圧相を供給しているほとんど唯一の研究室であり、要請があれば、可能なかぎり協力することにしている。報酬としては、論文末尾の Acknowledgment に試料の入手先として書かれるだけであっても、物性研の声価を国際的に高めるための一助にもと思って協力している。

筆者の研究室では、昨年以來構成人員の移動が激しく、現在は人的構成の面からも変革期にあると考えられる。超高压共通実験室所属の川田君は専門分野での高い学識を買われて三菱金属中央研究所に転出し、また、大学院入学以来学振の奨励研究生の時代を含めて 6 年以上研究室の一員であった赤荻正樹君も最近金沢大学に職を得ることができた。所長の配慮で川田君の後任はもうじき採用できる見込であるが、現員は筆者その他に助手の八木君、技官の城谷君、大学院生として D 2 の浜谷望君、M 2 の山本和男君である。物性研の中では決して大世帯とはいえないが、若い人達が、それぞれ、すでになんとなく伝統のできてしまった古参研究室の研究活動をさらに高めんものと意欲的であるのは心強い。

### 箕 村 研 究 室

箕 村 茂

当研究室は、1962 年以来今日に至るまで超高压部門に所属し、一貫して超高压実験技術の開発並びに超高压物性の研究を行ってきた。現在の研究スタッフは、辻和彦助手、海浅勝征教務員と大学院生 5 名（竹村謙一、大柳宏之、岡本猛雄、神力博、石黒浩史）である。前任助手であった岡井敏と下村理の両君とも、現在無機材質研で超高压物性の研究に活躍しておられる。これ迄に約 10 名の大学院生たちが、超高压物性に関する学位論文を完成しておられる。

「物性研だより」には、前回第 15 卷第 5 号（1975 年）に、小形軽量のダイヤモンド・アンビル セルによる 100 kb に至る静水圧実験や微結晶ダイヤモンド焼結による新超硬物質の技術開発について紹介した。この種のセルによる超高压下の X 線回折実験や光学的測定は、既に 1960 年のゴードン会議に登場していたが、これが技術革新に至ったのは、1973 年金属ガスケ

ットを用いた静水圧実験の成功以来のことである。今回は最近当所で開発したダイヤモンド・アンビル セルによる超高压物性測定技術及びアモルファス半導体と分子性結晶における圧力誘起の構造相転移の研究について述べる。

### 超高压技術の開発

#### 1) ダイヤモンド・アンビル セル

当研究室では、1973年頃からダイヤモンド・アンビル セルを製作し、X線回折、光学的吸収、レーザーラマン散乱の測定に適用してきた。現在では金属ガスケットとメタノール・エタノールの4:1混合液媒体を用いて、常温下で100kb に至る純静水圧、更に固化媒体下で400kb に至る準静水圧の発生が安定にできるようになった。当所星埜所員と藤井保彦前助手（現在ブルックヘブン国立研究所研究員）の協力を得て、ダイヤモンド・アンビル セルと位置敏感型X線検出器を組合わせ、マイクロコンピュータを用いてオンライン制御を行うことにより、飛躍的に良質な超高压下のX線回折データが迅速に得られるようになった。<sup>1),2)</sup>

一方、当所中村所員、高重正明助手、小島誠治研究員たちと協力して、レーザーラマン分光度計や偏光顕微鏡にダイヤモンド・アンビル セルを組合わすことにより、純静水圧下の単結晶試料に対する偏光ラマン散乱、複屈折、施光能、光学主軸の回転角などの精密測定ができるようにした。単結晶の原子配置の圧力変化を測定するために、金属Be台座を用いたダイヤモンド・アンビル セルとプリセッション カメラの組合せによるX線回折実験を行っている。

低温下で圧力の連続的变化ができるように、Heガス圧駆動によるダイヤモンド・アンビルセルを製作し、又液体He クライオスタット（ステンレス製、外寸法 220 φ × 655 mm、重量約40Kg、試料空間 60 × 60 × 60 mm、光学窓の開口角 60°）を製作中である。

#### 2) 支持テーパー セル

従来炭化タンクステン焼結体アンビルの支持テーパー セルと液体He クライオスタットの組合せにより、超高压（0~200kb）、低温（2~300K）領域における電気抵抗、磁気抵抗、超伝導転移などを測定していた。1974年頃から、モスコーの高压物理学研究所と米国ゼネラル エレクトリック中央研究所で、微結晶ダイヤモンド焼結体の対向アンビル セルを開発し、Mb 領域における絶縁体-金属転移の研究がはじまった。当研究室でもダイヤモンド焼結体アンビルの支持テーパー セルを製作し、これを用いて250kb 下のGaPの高压金属相が、3.6 Kで超伝導転移を示すことを確めた。

## アモルファス半導体の研究

### 1) 薄膜の作成

1975年頃から、水素化合物を含む混合気体( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ )のグロー放電プラズマにおける分解、又は反応性スパッタリングにより、正四面体結合アモルファス半導体(a-Si, a-Ge, a-GaAs等)の置換型ドーピングでフェルミ準位が制御され、又pn接合で整流性と光起電力が示された。これらの研究を契機として、グロー放電分解膜や反応性スパッタ膜の赤外吸収、ラマン散乱、X線回折、EXAFS、XPS、UPS、電気伝導度、熱電能、MOS電場効果などの測定による構造特性とギアップ状態の性質に関する実験的研究並びに理論的研究が急速に進展した。これと平行して、ショトキー接合やpn接合による太陽電池、フォトダイオードなどのアモルファスデバイスが開発されるようになった。

アモルファス半導体膜の電子的性質は、ギアップ状態によって決り、その状態密度は、欠陥構造に極めて敏感である。a-Si:H系のグロー放電分解膜や反応性スパッタ膜は、4配位Si原子と1配位H原子の交叉結合ネットワークの構造特性を有しているが、プラズマの気体圧と電子温度、基板の種類と温度、着成速度などの作成条件により近距離秩序の系統的变化を示す。

物質はプラズマ状態に励起されることにより化学的に活性となり、通常の方法では起らないような化学反応が進行する。1 Torr以下の低圧気体に生成されるグロー放電プラズマにおいては、電子は電界の方向に長く加速されて電子温度が高くなり、分子や原子と衝突して励起原子、イオンとラジカルを生成する。グロー放電プラズマは、電子密度( $10^9 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ )、平均電子エネルギー( $\sim 10 \text{ eV}$ )、電子温度( $10^4 \sim 10^5 \text{ K}$ )、気体温度( $10^2 \sim 10^8 \text{ K}$ )などによって特徴づけられている。この種のプラズマは、電子温度と気体温度の平衡が成立せず、非平衡低温プラズマと呼ばれ、誘導結合放電、容量結合放電、熱陰極放電などによって生成される。

当研究室では、熱陰極放電による4極スパッタ装置と真空蒸着装置を用いて種々のアモルファス半導体膜(Si, Ge, Si-H, III-V化合物、カルコゲン化合物)を作成している。又、容量結合放電によるグロー放電分解装置を用いてa-Si:H系膜の作成を今年度中にはじめる予定である。Ar( $2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )—H<sub>2</sub>( $0 \sim 8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ )の混合気体下の結晶Siターゲットに対する反応性スパッタリングにより、一連のa-Si<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>合金膜(0~20 at.% H)を200~300℃下の硝子基板上に着成し、着成膜の密度、X線回折構造因子、光学的吸収、ラマン散乱、電気伝導度、光伝導度並びにこれらの圧力変化を測定している。a-Si; H系スパッタ膜は、H濃度の増加に従って、密度と配位数の減少を示し、従ってH原子が一

様に分散した Si 原子の交叉結合ネットワークの構造特性を有していると考えられる。<sup>7)</sup>

4 極スパッタリングにおいて熱陰極放電電圧が 40 V のとき、結晶 InSb ターゲットから硝子基板上に a-InSb 膜が着成するが、一方熱陰極放電電圧が 60 V のとき、NaCl 構造の c-InSb 膜が着成する。この InSb の NaCl 構造スッター膜は、488 K 下で発熱反応により ZnS 構造へ転移する。この新高密度物質はまた a-InSb から 10~30 kb の圧縮により得られる。最近、モスクワの結晶学研究所で熱陰極放電プラズマの制御によりグラファイト ターゲットからダイヤモンドのスッター膜の着成に成功している。これらのスッター膜のイオン構造が、高圧相と共に通していることは興味深い。

## 2) 構造相転移

ダイヤモンド構造並びに ZnS 構造の結晶半導体は、高圧下で  $\beta$ -Sn 構造又は NaCl 構造の高圧金属相への構造変化を示す。IV 族元素は軽い元素から重い元素になるに従って金属化しやすく、常圧下では丁度 Sn のところで金属化がおこる。この金属化の傾向は、ブリリュアン区域の端における TA モードのソフト化に関係している。1975 年 B.A. Weinstein らは、ダイヤモンド・アンビル セルを用いて、超高压下の Si と GaP のラマン活性な 2TA(X) と 2T A(L) モードのソフト化を明らかにしている。J.C. Phillips らは量子誘電理論を発展させ、結合準位と反結合準位の間のボンド・エネルギー差  $E_g$  が、構造的性質に影響を及ぼすことを示している。 $\alpha$ -Sn -  $\beta$ -Sn 型構造変化を伴う共有性-金属性転移の自由エネルギー差は、共有結合半径の関数としてなだらかな曲線により与えられる。AB 化合物はイオン度因子  $f_i$  が 0.3 以下の場合  $\beta$ -Sn 構造へ転移し、 $f_i$  が 0.3 以上の場合 NaCl 構造へ転移する。

当研究室では、超高压下の電気抵抗と X 線回折の測定により、アモルファス半導体膜における金属状態への構造相転移と高圧金属相の超伝導転移を研究してきた。元素のアモルファス膜 (a-Si, a-Ge, a-Se) は、ある限界圧下で電気抵抗の不連続的減少を伴って金属的振舞を示す。二成分系のアモルファス膜 (a-Si:H, a-Ge:O, a-GaSb, a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, a-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) は、広い圧力領域で電気抵抗の対数的減少を伴い、ある限界圧力下で金属化を示す。a-Si<sub>80</sub>H<sub>20</sub> 合金膜の場合、200 kb までの加圧により  $10^{-13}$  因子の比抵抗の連続的減少を伴って金属的振舞を示す。この膜には Si 原子と H 原子の交叉結合により、H 原子の周りにネットワークが切断されたボイドが含まれ、圧力による電気抵抗の対数的減少は、ボイド周辺の局所的圧縮効果を反映していると考えられる。

高圧金属相の X 線構造特性は、図 1 と表に示すように、a-Si と a-Ge の場合  $\beta$ -Sn 型短距離秩序のひずんだ微結晶構造、a-GaSb の場合液体的構造、及び a-InSb の場合 NaCl

型構造として区別できる。加圧後 a-Si と a-GaSb の高压金属相は、アモルファス半導体へ可逆的に転移するが、一方 a-Si<sub>80</sub>H<sub>20</sub> から正方晶系構造、a-Ge から 6 H 構造、a-InSb から NaCl 構造の新高密度結晶が得られる。

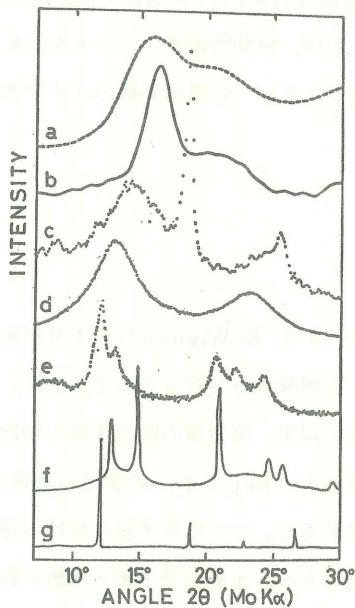


図 1 アモルファス半導体の高压金属相のX線回折強度

- |                    |   |
|--------------------|---|
| a) 1 b 下の液体Ge      | b) 150 kb 下の a-GaSb                               |
| c) 120 kb 下の a-Si  | d) 120 kb 加圧後の a-Si (1 b 下のものと同じ)                 |
| e) 70 kb 加圧後の a-Ge | f) 180 kb 加圧後の a-Si <sub>80</sub> H <sub>20</sub> |
| g) NaCl 構造 InSb 膜  |   |

表 アモルファス膜の圧力誘起の構造変化

物 質	転 移 圧	高圧相の構造特性	加圧後の構造特性
a-Si	100 kb	β-Sn型微結晶	可 逆 的
a-Ge	60 kb	"	6 H 型
a-GaSb	30 kb	液 体 的	可 逆 的
a-InSb	10 kb	NaCl型	NaCl型
a-Si <sub>80</sub> H <sub>20</sub>	180 kb	—	正 方 晶 型

ZnS 構造の InSb の価電子帯の X 線光電子スペクトル( XPS )は, P 的結合状態, SP 的混成状態と S 的局在状態より成ることが知られている。 InSb の NaCl 構造スパッター膜の価電子帯の XPS は, 上記の状態密度に相当するバンドを示す。この XPS データは, NaCl 構造 InSb の化学結合の性質が金属性のみならず共有性とイオン性の混合であることを暗示している。最近 J.D. Joannopoulos らは, 経験的擬ポテンシャル法により NaCl 構造 InSb の電子状態を計算し, XPS データは約  $0.8 e^-$  の電荷移動のイオン性物質として理解できると考えている。

#### 分子性結晶の研究

##### 1) 二原子分子

高圧金属水素の問題は, 1935 年 E. Wigner らにより初めてその存在の可能性が議論されて以来, 理論的にも実験的にも興味あるトピックスであった。特に最近ボイジャーから木星の観測データが地球へ送られて以来, 軽元素の固化状態の物性研究が注目されている。低温下の固化水素の X 線回折の研究から,  $hcp$  と  $fcc$  の構造が報告されている。高圧金属水素への相転移には二つの異った仮説がある。一つは分子相における連続的金属化で, 今一つは解離単原子金属相への 1 次構造変化である。水素の分子相と解離単原子相の P-V 曲線, 自由エネルギー差, バンド構造などが多数研究されている。その結果, 今日では分子相におけるバンドの重なりによる金属化が  $1 \sim 2 Mb$  領域に, 一方解離単原子金属相への 1 次転移が  $3 \sim 7 Mb$  に起ると予測されている。然し実験的証拠はまだない。

一方, 高圧金属ヨウ素の問題は, 1961 年以来 H.G. Drickamer らにより超高压下の電気抵抗と X 線回折の測定から, 二原子分子相における構造変化を伴わない連続的金属化が  $170 kb$  下で起ることが明らかにされ, 高圧金属水素の問題を理解する上で極めて重要視されていた。1977 年 A.K. McMahan らは, ヨウ素の衝撃圧縮 P-V データを  $2 Mb$  まで測定し, これが解離単原子相の状態式によく合うことを示し, 又 APW 法により解離単原子相の金属的バンド構造を示した。

当研究室では, ダイヤモンド・アンビル セルによる超高压下の X 線回折実験から, ヨウ素が二原子分子相の状態で  $200 kb$  まで存在するが,  $210 kb$  下で底心斜方晶系から体心斜方晶系の解離単分子相への 1 次構造相転移を示すことを見出した。<sup>11)~13)</sup> 結晶ヨウ素は図 2 に示すように,  $200 kb$  までの加圧により分子間原子距離が  $20 \sim 30\%$  減少し, 分子内原子距離は約  $2\%$  増加し, 分子は bc 面内で回転する。圧力が  $210 kb$  を越えると, 分子は解離して分子間と分子間の原子距離が区別できない単原子金属格子に変化する。c/a 比の圧力変化から, 圧力増加によ

り面心正方格子へ近づくようと思える。前回示された測定条件によれば、この構造は

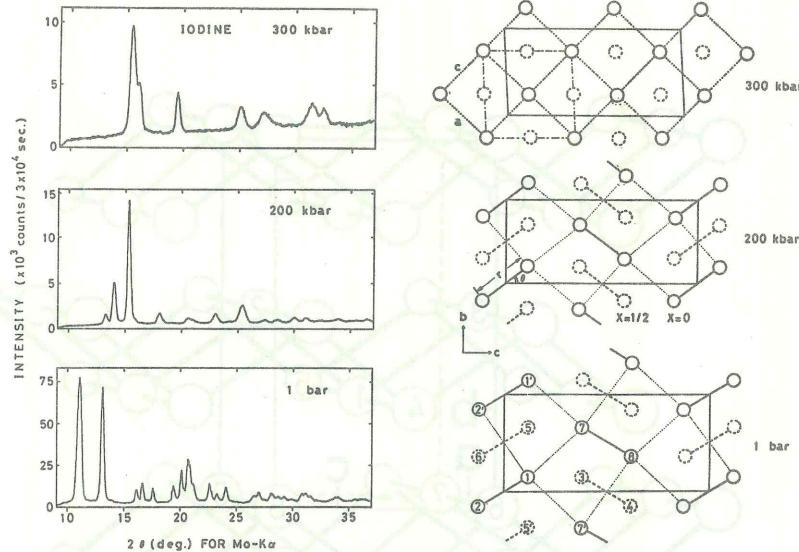


図2 1 b, 200 kbと300 kb下のヨウ素のX線回折強度と原子配置  
投影図

## 2) 鎮状分子

三方晶系 Se と Te は、らせん鎮状分子より成る。各原子は、鎮状分子間で第2近接4原子と弱く結合している。従来超高压下での電気抵抗とX線回折の測定から、三方晶系Teが40 kbと70 kb下で金属相への逐次構造相転移を示し、115 kb下の高压相が $\beta$ -Po型斜方格子であることが知られていたが、40~70 kb下の構造が未解決であった。Seの場合、三方晶系結晶、单斜晶系結晶とアモルファス固体における圧力誘起の金属状態への転移が、100~180 kb領域で起こると報告されているが、高压金属相の構造は未だ決定されていない。

当研究室では、45 kb下のTeのX線構造が、図3に示すようにジグザグ層状分子より成る单斜晶系であることを明らかにした。一方SeとTeの半導体相のラマン活性なA<sub>1</sub>, E' と E''モードのらせん鎮状分子振動数の圧力変化を転移圧直前まで測定した。その結果、圧力によるA<sub>1</sub>モードのソフト化、同じc/a比領域におけるSeとTeの格子振動的ホモロジーからのずれ、<sup>3), 14), 15)</sup>転移直前における有限のラマン活性振動数などを明らかにした。

最近 J.D. Joannopoulos らは、経験的擬ポテンシャル法により、Teの高压相のバンド構造、状態密度、電荷密度を計算し、このジグザグ層状格子Teの金属性、電子的ひずみによ

る結晶ボンドの長さの非対称性、高度に非対称な電気伝導を示している。Teにおける圧力誘起の逐次構造変化は、らせん鎖状分子のボンドを切断しないで起り得ると考えている。

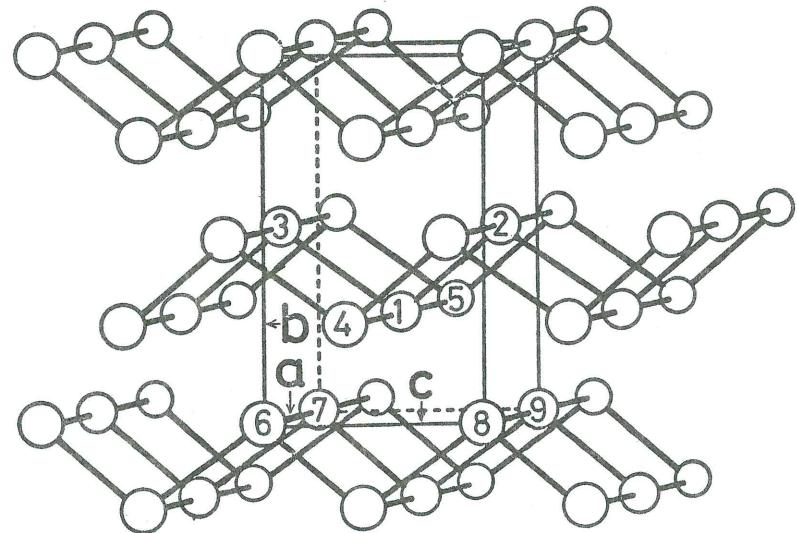


図3 45 kb 下のTeの高圧金属相の構造

$$a = 3.104 \text{ \AA}, \quad b = 7.513 \text{ \AA}, \quad c = 4.766 \text{ \AA} \\ \beta = 92.71^\circ, \quad V = 111.0 \text{ \AA}^3, \quad Z = 4$$

- 1) K. Takemura, O. Shimomura, K. Tsuji and S. Minomura: Diamond-Anvil Pressure Cell for X-Ray Diffraction Studies with Solid-State Detector or Position-Sensitive Detector, High Temperatures-High Pressures, 11 (1979) in press.
- 2) Y. Fujii, O. Shimomura, K. Takemura, S. Hoshino and S. Minomura: The Application of Position-Sensitive Detector to High-Pressure X-Ray Diffraction using Diamond-Anvil Cell, J. Appl. Cryst. (1979) in press.
- 3) S. Minomura, K. Aoki, N. Koshizuka and T. Tsushima: Effect of Pressure on the Raman Spectra in Trigonal Se and Te, High-Pressure Science and Technology, K. D. Timmerhaus and M. S. Barber eds., Plenum Press, New York (1979) 1, 435.
- 4) S. Kojima, T. Nakamura, K. Asaumi, M. Takashige and S. Minomura: Raman Scattering Studies on Phase Transition in Barium Sodium Niobate, Solid State Commun., 29, 779 (1979).
- 5) S. Kojima, K. Asaumi, T. Nakamura and S. Minomura: Crystal-Optic Observation of High Pressure Phase Transition in Barium Sodium Niobate, J. Phys. Soc. Japan, 45, 1433 (1978).
- 6) S. Minomura: High-Pressure Modifications of Amorphous Semiconductors, Proceedings of 7th International Conference on High Pressure Researches, B. Vodar ed., Pergamon Press, Oxford (1979) in press.
- 7) S. Minomura, K. Tsuji, H. Oyanagi and Y. Fujii: Effect of Hydrogen on the Structure and Pressure-Induced Transition of Amorphous Silicon-Hydrogen Alloys, Amorphous and Liquid Semiconductors, W. Paul and M. Kastner eds., North-Holland Publishing Co. (1979) in press.
- 8) H. Oyanagi, K. Tsuji, S. Hosoya and S. Minomura: EXAFS Study of the Structure of Amorphous Ge-Ni Alloys, Amorphous and Liquid Semiconductors, W. Paul and M. Kastner eds., North-Holland Publishing Co. (1979) in press.
- 9) S. Minomura, O. Shimomura, K. Asaumi, H. Oyanagi and K. Takemura: High-Pressure Modifications of Amorphous Si, Ge and Some III-V Compounds, Amorphous and Liquid Semiconductors, W. E. Spear ed., Univ. of Edinburgh (1977) p. 53.
- 10) S. Minomura: Pressure-Induced Covalent-Metallic Transitions, High-Pressure and Low-Temperature Physics, C. W. Chu and J. A. Woolam eds., Plenum Press, New York (1978) p. 483.
- 11) O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, M. Mori, Y. Noda and Y. Yamada: Structure Analysis of High-Pressure Metallic State of Iodine, Phys. Rev. B, 18, 715 (1978).
- 12) K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura and O. Shimomura: Pressure-Induced Structural Phase Transition of Iodine, Solid State Commun., 30, 137 (1979).

- 13) K. Takemura, Y. Fujii, O. Shimomura and S. Minomura: Structural Phase Transition in Iodine at High Pressure, Proceedings of 7th International Conference on High Pressure Researches, B. Vodar ed., Pergamon Press, Oxford (1979) in press.
- 14) K. Aoki, O. Shimomura and S. Minomura: Crystal Structure of the High-Pressure Phase of Tellurium, J. Phys. Soc. Japan, 48 (1980) in press.
- 15) K. Aoki, O. Shimomura, S. Minomura, N. Koshizuka and T. Tsushima: Raman Scattering of Trigonal Se and Te at Very High Pressure, J. Phys. Soc. Japan 48 (1980) in press.

## 物性研究所談話会

日 時 1979年11月1日(木) 16:00~17:00  
場 所 物性研  
講 師 Dr. A. I. Larkin (Landau Inst.)  
題 目 "Conductivity in Two-dimensional Random Potential"

要旨 Dr. A. I. Larkin は超伝導の理論の創始者であり、超伝導はもとより最近では低次元電子系でいろいろの重要な仕事をされております。今回は2次元系でのアンダーソン局在について話された。

日 時 11月2日(金) 16:00  
場 所 A棟2階輪講室  
(1) ソ連ラトヴィア科学アカデミー  
物理学研究所 Prof. K. Shvarts (科学アカデミー準会員)  
"The Mechanism of Photo-stimulated Processes in Inorganic Materials (ionic crystals, ferroelectrics, semiconductors)."

(2) ラトヴィア国立大学  
Dept. Physics and Mathematics  
Prof. B. N. Rolov ロロフ  
"Thermodynamics of Thin Films."

Prof. K. Shvarts :

"The Mechanism of Photo-stimulated Processes in Inorganic Materials (ionic crystals, ferroelectrics, semiconductors.)"

概要　光を照射すると屈折率が変化する現象のメカニズムについて述べた。

日時　1979年11月5日(月) 午後4:00～5:00

場所　物性研A棟2階輪講室

講師　A Steyerl

ミュンヘン工科大学

題目　Are neutrons of very low energy useful in Solid State Physics?

要旨：The special properties and possible applications of neutrons with wavelengths in the range from  $\sim 10$  to  $1000 \text{ \AA}$  and energies well below  $10^{-4} \text{ eV}$  have been the subject to investigations in a number of laboratories during recent years.

The seminar dealt mainly with applications in solid state physics and included structure analysis on a scale of 10 to  $100 \text{ \AA}$  as well as proposed high-resolution inelastic scattering studies utilizing the expected high energy resolution ( $\sim 10^{-8} \text{ eV}$ ) of a "gravity spectrometer for ultracold neutrons". In addition, recent work on neutron optics in the wavelength region of  $\sim 1000 \text{ \AA}$  (diffraction from ruled grating, total reflection and reflection from multilayer system) and its possible use in investigating surfaces and thin films were discussed.

日時　1979年11月8日(木) 午後4:00～5:00

場所　物性研A棟2階輪講室

講師　G. Frossati

極低温研究センター　CNRS (Grenoble)

題目　"Observation of strongly polarized liquid and solid  $^3\text{He}$ "

要 旨： To achieve saturation magnetization in liquid  $^3\text{He}$  a magnetic field  $H \simeq \frac{KTF}{\mu} \sim 250$  T is needed, a field impossible to sustain at present. The technique that was used, suggested by Castaing and Nozieres, was to melt strongly polarized solid  $^3\text{He}$ , which is a Curie paramagnet in a time faster than the relaxation time in which case the magnetization should have been conserved in the liquid phase.

The subject of the talk was to report on preliminary experiments that have shown the possibility of obtaining strongly polarized liquid  $^3\text{He}$  for a few minutes.

日 時 1979年11月19日(月) 16:00~17:00

場 所 物性研A棟2階輪講室

講 師 和田昭允(東大理)

題 目 生命活動は物性か?

要 旨： 物理教室に籍をおいて生物(といつても生体を構成している巨大分子だが)を研究するからには生物といえども物質であると考えることになる。宇宙や素粒子の研究の興味が“巨視”と“微視”的極限にあるとすれば、生体への興味は“複雑さ”的極限にある。とにかく、気体、液体、固体に生体を加えて物質の四態といつてもよさそうである。このように見たとき生体のもつ特徴は、“構成要素の繰返しの秩序はないにもかかわらず long range の space-time correlation をもっている”ということである。これは、もちろん、自由エネルギー最少といったようなものからだけで出て来る構造ではない。物理法則に一寸したプラス・アルファが加わって出来るのである。そのアルファであるDNAの物性にからめて分子生物物理的一面を御紹介された。

日 時 1979年12月5日 午後3:00～4:00  
場 所 物性研A棟2階輪講室  
講 師 Professor H. Kronmuller  
マックスプランク研究所(西独, ストットガルト)  
題 目 Tunnelling and Polaron Motion of 3d Electrons in  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  below Verwey Temperature.

要 旨: Well-defined magnetic aftereffect was observed at 25K and 50K in magnetite or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . As is well-known,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  exhibit the phase-transition at 125K, which is called as the Verwey temperature, thanks to the discoverer. This transition is known to be caused by some ordering of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions on B sites of the inverse-spinel lattice. The observed relaxation effect was interpreted in terms of tunnelling and polaron motion of 3d electrons.

日 時 1979年12月10日(月) 午後4時～5時

場 所 物性研A棟2階輪講室  
講 師 速 藤 康 夫 (東北大理)  
題 目 一次元磁性体のスピンドライナミックス  
— 最近の中性子散乱研究から —

要 旨: CPC( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{Ds}$ )やTMMC( $(\text{CD}_3)_4\text{NMnC}_1_3$ )の典型的な具体例( $S = \frac{1}{2}$  又は  $S = \infty$  一次元ハイゼンベルク反強磁性模型)による最近の中性子散乱研究の結果をまとめ

主として (1)量子効果 (2)非線形効果 (3)乱れの効果に関する多体問題を念頭において、実験結果を定性的に説明した。

人 事 備 異 動

発令年月日	氏 名	異動事項	現(旧)官職
		(採用)	
54. 11. 16	中尾公一	助手	近角・三浦研究室
54. 12. 1	森田紀夫	助手	誘電体部門
54. 12. 2	相馬弘年	休職(55. 8. 31まで)	助手
54. 12. 20	中西一夫	休職(55. 6. 30まで)	助手
		(転任)	
55. 1. 1	吉田喜孝	富山大学理学部助手	固体核物性部門

Technical Report of ISSP 新刊リスト

- No. 1000 Spin Fluctuation Theory of Ferromagnetic Metals.  
by Kan Usami and Toru Moriya.
- No. 1001 Kinetics of Cytochrome c<sub>3</sub> Reduction with Hydrogenase Studied by Mossbauer Effect, by Megumi Utuno, Keisaku Kimura, Kazuo Ono, Tatsuhiko Yagi, and Hiroo Inokuchi.
- No. 1002 Paramagnetism in NiSe<sub>2</sub>. by Nozomu Inoue, Hiroshi Yasuoka and Shinji Ogawa.
- No. 1003 Solutions in Superfluid <sup>4</sup>He Films. by Sadao Nakajima, Susumu Kurihara and Kiyoshi Todo.
- No. 1004 NMR Investigation of <sup>51</sup>V and <sup>93</sup>Nb in Dilute Pt<sub>x</sub> and PtNb and PdNb Alloys. by Nozomu Inoue, Kenichi Kumagai and Tadashi Sugawara.
- No. 1005 Electronic Properties of Graphite-Potassium Intercalation Compounds-I de Haas-van Alphen Effects and Fermi Surfaces. by Kohei Higuchi, Hiroyoshi Suematsu and Sei-ichi Tanuma.
- No. 1006 Magnetization of Ferromagnetic Metals at the Interface to Other Materials. by M. Sato, K. Abe, Y. Endoh, J. Hayter and R. D. Lowde.
- No. 1007 Destruction of "The Devil's Staircase" by Quantum Fluctuations. by Par Bak and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1008 Nonlinear Amplitude-Phase Interaction in Charge-Density-Wave System. by Susumu Kurihara.
- No. 1009 A Unified Theory of Magnetism in Narrow Band Electron System. by Toru Moriya and Hideo Hasegawa.

- No. 1010 Magnet-Optics of 1s Excitons in CdTe: Multi-Component Polaritons with Generalized Spatial Dispersion Effects. by W. Dreyrodt, Kikuo Cho, Shigenasa Suga, F. Willmann, and Yasuhiro Niji.
- No. 1011 Raman Scattering Study of  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . by Masaaki Takashige, Terutaro Nakamura, Masayuki Udagawa, Seiji Kojima, Shinsuke Hirotsu and Shozo Sawada.
- No. 1012 Quantum Effects on Melting Temperature of Two-Dimensional Wigner Solid. Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1013 Quantum Effects on Melting Temperature of Two-Dimensional Wigner Solid in Strong Magnetic Fields. by Hidetoshi Fukuyama and Daijiro Yoshioka.
- No. 1014 Magnetoresistance in the Anderson Localized States near the Metal-Nonmetal Transition. by Kei Yosida and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1015 Dynamical Behaviours of Superradiance in a Model Magnetic Insulator. by Katsuhiro Nakamura and Shuko Washimiya.
- No. 1016 Dynamical Plane Rotator Model II - Dynamical Correlation Functions in Molecular Field Approximation - by Minoru Takahashi.
- No. 1017 Spin-Lattice Relaxation of  $\text{C}^{2+}$  Ions in Zinc Formate Dihydrate. by Hidetaro Abe.
- No. 1018 NMR Investigations on the Spin Fluctuations in Itinerant Antiferromagnets I:  $\text{V}_3\text{Se}_4$  and  $\text{V}_5\text{Se}_8$ . by Yoshio Kitaoka and Hiroshi Yasuoka.

## 編 集 後 記

年末の多忙な時期にもかかわらず、本誌に寄稿して下さった方々には心から御礼を申し上げます。原稿が完全にそろいましたのが、12月27日ですので皆様の御手元にこれが届きますのは1月末になるでしょう。今回は、新任の方と最近転出されたばかりの方の中からの御意見と御感想、又、伝統ある二研究室からのたよりを寄稿いただきました。研究室だよりは本誌が少々厚くなってしまう場合でも連載を続けていきたいものです。

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所

那須 奎一郎

守 谷 亨

