

無機材研ニュース

第160号

平成8年11月

目次

部分プロファイル緩和によるリートベルト解析の高精度化	1
電子顕微鏡で見た磁束ピンニング点	4
高圧下における高温超伝導体の合成	5
—特許紹介— 高圧容器	7
多糖類または多糖類・粘土複合多孔体とその製造方法	8
—お知らせ— 無機材質研究所創立30周年記念講演会	8
第24回無機材質研究所研究発表会	9
メモ	11
外部発表 (投稿)	11

部分プロファイル緩和によるリートベルト解析の高精度化



第4研究グループ
主任研究官 泉 富士夫

今やあまりにも有名になったリートベルト解析¹⁾はともかく、部分プロファイル緩和 (partial profile relaxation) というのは初めて耳にする言葉だろう。しかしそれを説明する前に、飛行時間 (time-of-flight: TOF) 型粉末中性子回折装置VEGA²⁾について話しておかねばならない。

われわれは1983年以来、高エネルギー物理学研究所の中性子散乱研究施設KENSにおいてTOF粉末回折装置HRP³⁾を稼働し、高温超伝導体を中心とする無機・金属化合物の構造解析に利用してきた。HRPは安普請の仮設装置にすぎず、計数効率があまりに低いところに致命的な欠点があった。もっと高性能の装置を建設すべきだという声がしだいに高まり、数年の準備・製作期間を経て、1993年の秋から後継機VEGAの運転を開始した。VEGAは後方、90°、前方の位置に三つの検出器バンクを備えている (図1)。各バンクには棒状の一次元位置敏感型検出器 (1D-PSD) を二次元的に敷きつめた。このような斬新な光学系を採用したのは、検出器を水平面上に並

べる従来の方法では大きな立体角を確保できず、計数効率を高める上で限界があったからである。1D-PSDを使えば、デバイ-シェラー環に沿って強度を合計できるばかりでなく、不感帯の存在によるロスを最小限に抑制する。

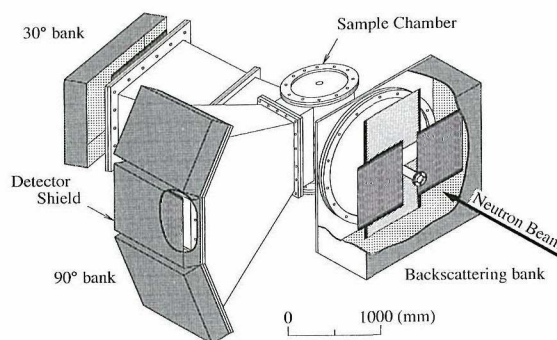


図1 KENSのTOF粉末中性子回折装置VEGA

リートベルト解析では、各反射のプロファイル形を近似するためのプロファイル関数が必要となる¹⁾。TOF粉末中性子回折におけるプロファイルは減速材の材質・形状・温度、poisoningの有無、光学系、検出器の種類・形状・配置などの多種多様な因子に影響されるため、物理的に意味のある式でプロファイルを表現しようとする、どうしても観測パターンとのフィットが悪くなってしまう。HRP専用のリートベルト解析プログラム^{4,5)}では、二つのCole-Windsor関数⁶⁾を $(1-R):R$ の比でたし合わせた経験式(以後、旧関数とよぶ)をプロファイル関数に採用していた。分解能がもっとも高いVEGAの後方バンク($\Delta d/d \approx 2 \times 10^{-3}$)で測定したSiの強度データを対象とし、旧関数により個々の反射のあてはめを行ったところ、旧関数はもはやVEGAの強度データには通用しないことがわかった。311反射に対するあてはめの結果を図2に示す。拡大部分から明らかのように、低波長側の裾で観測強度が計算強度(破線)より系統的に大きくなっている。

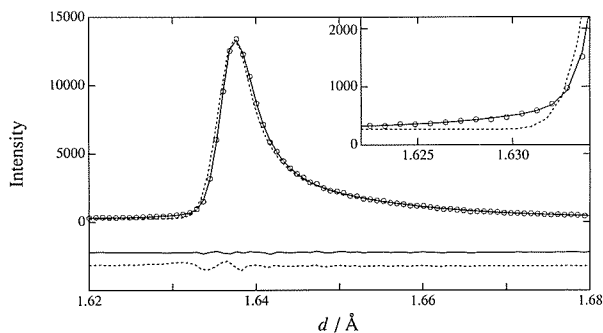


図2 Siの311反射に対する観測強度(白丸)、計算強度(上の曲線)、残差(下の曲線)。実線は新関数、破線は旧関数により計算した

旧関数では、ピーク位置より低波長側の部分はガウス関数そのものである。そこで裾における減衰の程度を減らすために、この部分を三つの一次プロファイル・パラメーター(Primary Profile Parameter: PPP) σ_0, σ_1, η を含む擬Voigt関数

$$F(\Delta t_{ik}) = \eta(1 + \Delta t_{ik}^2/2\sigma_0^2)^{-1} + (1 - \eta)\exp(-\Delta t_{ik}^2/2\sigma_1^2) \quad (1)$$

に変更してみた。ただし $\Delta t_{ik} = t_i - t_k < 0$ 、 t_i は*i*番目のデータのTOF、 t_k はピーク位置のTOFである。この新しいプロファイル関数(以後、新関数とよぶ)で311反射のあてはめを行ったときの R_{wp} は2.50%であり、旧関数を用いたとき($R_{wp}=7.37\%$)に比べ激減した。低波長側の裾におけるフィットがきわめてよくなったのが、(1)式、第1項のローレンツ成分が追加されたためであるのはいうまでもない。

次に全TOF領域の反射に対し新関数による局所的な

あてはめを行い、七つのPPP、 $\sigma_0, \sigma_1, \eta, \sigma_2, \gamma_1, \gamma_2, R$ (σ_0 と η 以外はHRP用プロファイル関数⁴⁾中のPPPと同じ)を精密化した後、これらのパラメーターの格子面間隔(d)依存性を決定した。こうして求めた7つの式(18の二次プロファイル・パラメーターを含む)を新関数とともにTOF中性子解析用リートベルト解析プログラム^{4,5)}に組み込んだ。

このプログラムによりSi標準試料(NIST製SRM 640b)の強度データを解析した結果を図3に示す。観測および計算パターンが実によく一致していることがわかる。 R 因子は $R_{wp}=4.72\%$ ($S=R_{wp}/R_e=1.02$)、 $R_p=3.35\%$ 、 $R_B=0.81\%$ 、 $R_F=0.60\%$ ときわめて低く、等方性熱振動パラメーター B の値 $0.0049(4) \text{ nm}^2$ は文献値 0.00461 nm^2 にかなり近かった。

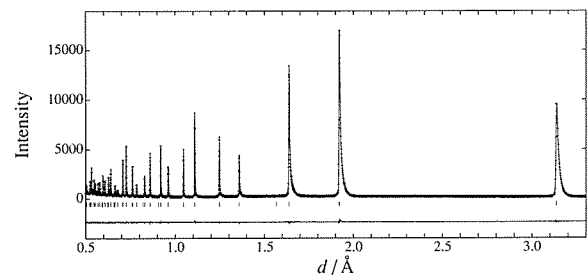


図3 VEGAで測定したSiのTOF粉末中性子回折データをRIETAN-96Tで解析した結果

引き続き、種々の酸化物にも新関数を適用してみた。その過程で気づいたのは、ひずみや結晶子サイズ効果によるプロファイルの広がり(言い換えれば散乱ベクトルの方向)に依存する試料でフィットがかなり悪くなることである。こういった異方的なプロファイルの広がり、PPPが d の滑らかな関数であるかぎり避けられない。新・旧両関数のいずれも、物理的な意味を放棄することと引き換えにフィットのよさを実現している。このような関数に異方的な広がり(の hkl 依存性)を導入するのは不可能に近い。

いろいろ知恵を絞ったすえ思いついたのが、孤立した反射のPPPだけ二次プロファイル・パラメーターと独立に精密化するという意表をついたアイデアである⁷⁾。孤立反射の近傍では局所的なプロファイル・フィッティングに切り替えてしまえば、PPPの hkl 依存性に関する仮定や近似はいささい不要となる。重なり合った反射のプロファイル関数は、従来通り二次プロファイル・パラメーターを用いて求める。ただし裾が重なり合った程度だったら、たとえたがいに重畳した反射でPPPを独立に精密化してもほとんど問題は生じない。全反射の積分強度とピーク位置は、通常のリートベルト法と同様に、それぞれ構造パラメーターと格子定数から計算する。高 d

領域の反射のプロファイルだけしか緩和できないのは事実だが、この領域におけるフィットの改善が低 d 領域でのあてはめにもよい影響を及ぼすのは明らかである。

PPPの d 依存性の式による束縛から一部のPPPを解放するということから、上記の技法を部分プロファイル緩和、それを導入した構造精密化法をプロファイル緩和リートベルト法 (profile-relaxed Rietveld method) と名づけた。新関数と部分プロファイル緩和の技法を導入するとともに、角度分散型回折用のRIETAN-94⁸⁾で実現した最新の機能も盛り込んだTOF中性子回折用リートベルト解析プログラムの最新版がRIETAN-96Tである⁷⁾。PPPを精密化する反射はユーザーが指定するようになっている。Native PowerPC codeのアプリケーションであり、Power Macintosh上で俊敏に動く。

異方的なプロファイルの広がり呈するいくつかの試料にRIETAN-96Tを適用し、部分プロファイル緩和の効果を確認した。もっとも劇的な例として、酸素欠損パイロクロア型酸化物 $Tl_2Nb_2O_{7-\delta}$ の構造を通常およびプロファイル緩和のリートベルト法により解析した結果⁹⁾を図4に示す。10本の反射のPPPを精密化するリートベルト解析を行ったところ、 R_{wp} は4.98%から4.30%に、 R_B は0.86%から0.70%に低下した。

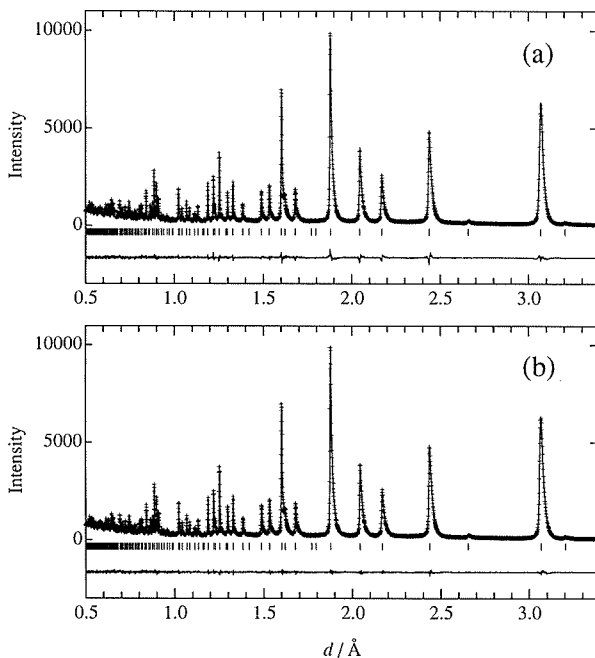


図4 (a)通常のリートベルト法と(b)プロファイル緩和リートベルト法で $Tl_2Nb_2O_{7-\delta}$ のTOF粉末中性子回折強度データを解析したときの観測 (十字)、計算 (上の実線)、残差 (下の実線) パターン

同様の手法は角度分散型回折法におけるプロファイル・パラメーターにも同様に適用できるであろう。とくにプロファイルの非対称性をうまく近似するのに有効だ

と予想している。一般にプロファイルの非対称性は 2θ が小さくなるにつれて顕著になる。この原因は軸発散、試料内部へのX線の侵入、平板試料の使用など多岐にわたるため、通常のプロファイル非対称化法ではどうしても補正しきれないことが多い。最低角領域の反射だけプロファイルの非対称性を専用の式 (たとえばピークの左右で半値幅と減衰度の異なる擬VoigtあるいはPearson VII関数) で表現すれば、それらの反射におけるフィットがはるかによくなる可能性がある。最低角領域では反射同士がまず重なり合わないの、部分プロファイル緩和法がその威力を遺憾なく発揮しうるのである。

本研究成果は1996年8月にNISTで開かれた中性子散乱のサテライト集会で発表したが、同業者であるアルゴン国立研究所のJ.D. Jorgensen博士は非常に高く評価してくれ、彼の特殊環境TOF粉末中性子回折装置SEPDで測定したデータにもRIETAN-96Tを適用できるようにしてほしいと申し出てきた。その際、彼と意見が一致したのは、TOF粉末中性子回折の場合、装置ごとにプロファイル関数を最適化しなければならないということである。新関数におけるPPPの d 依存性の式はもちろんVEGA用に最適化されており、部分プロファイル緩和と組み合わせることにより、フレキシビリティがさらに増している。VEGAの場合と同様に最適化すれば、新関数はSEPDにもきつと通用するにちがいない。アルゴンヌに対する技術協力は、現在、前向きの方で検討している。

サテライト集会の後、シアトルで開催されたIUCr国際会議にも出席した。その会期中にアメリカの研究者3人とともに中華料理の円卓を囲んだが、最後にデザートとして出てきたfortune cookieのおみくじには、なんと“Learn to relax, avoid nervous strain”というご託宣が記されていた。過度の緊張や束縛から解放されると万事がうまく運ぶのは、粉末回折データの処理ばかりでないらしい。

本研究を支援していただいた太田智子、及川健一、神山 崇の諸氏に深く感謝する。なおRIETANに関する最新情報は筆者のホームページ (<http://www.nirim.go.jp/~izumi/>) から入手できる。RIETANのユーザーの方々にはぜひご利用いただきたい。

文献

- 1) F. Izumi, “Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis,” ed. by H. Saisho and Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam (1996), Chap. 7.
- 2) T. Kamiyama et al., Physica B, **213 & 214**, 875 (1995).
- 3) N. Watanabe et al., Jpn. J. Appl. Phys., **26**,

1164 (1987).
 4) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr., **20**, 411 (1987).
 5) F. Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993), Chap. 13.
 6) I. Cole and C.G. Windsor, Nucl. Instrum.

Methods, **171**, 107 (1980).
 7) T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama, Physica B, in press.
 8) 泉 富士夫, 理学電機ジャーナル, **27**, No. 1, 18 (1996).
 9) H. Mizoguchi et al., to be published.

電子顕微鏡で見た磁束ピンニング点

STAフェロー
 Marco Cantoni



1. はじめに

大容量電気系に高温超伝導体を応用するためには、高温超伝導体をテープの形状に作る必要がある。そのテープは比較的高い作動温度、高い磁場内で、高い臨界電流密度 J_c を持たねばならない。高い臨界温度 T_c の超伝導体の中では、いわゆるTl-1223およびBi(Pb)-2223が最も有力な候補である。これらは100K以上の T_c を有する。しかし、これらで作られたテープの J_c は作製法に強く依存し、単相あるいは単結晶の状態では測定された値には到達しない。透過型電子顕微鏡による原子レベルでの結晶構造の直接観察によれば、超伝導体テープの微細構造は非常に複雑であり、 J_c 値に強く影響することが分かった。ここではBi(Pb)-2223系テープにおける幾つかの微細構造、特に磁束ピンニング点を紹介する。

2. 超伝導体テープの微細構造

いわゆるPowder-in-tube法 (PIT) がBi系およびTl系高温超伝導体テープの製造に広く用いられている。高い臨界電流密度を持つ超伝導体テープを作るためには、機械的および熱的処理が幾つかの段階で必要である。まず、多段階の線の引張りおよびそれに続く複数回の圧延過程を経て高密度のコアを有するテープの形状を得る。テープの最終幅は2.5mm、厚みは0.15mmである。超伝導体コアの幅は2mm、厚みは0.05mmである。次に、熱処理および機械的処理 (プレス) によって酸化物コアには超伝導体相と特徴的な微細構造が生成する。

酸化物コアには主要な超伝導体相だけでなく、固体焼結による複雑な形成過程として二次相 (SP) および空隙 (P) が生じるが、これらはテープ内の高温超伝導体の連結面積を減少させる。その様子を図1の走査型電子顕微鏡像に見ることができる。図2は対応する透過型電子顕微鏡写真である。非超伝導体相 (NS) の存在、結晶粒の不規則な形状および積層欠陥 (挿入部) の存在は、主要な超伝導体相の形成は未だ完成せず、さらに長

い加熱時間が必要なことを示す。

物理的性質における強い異方性をもたらす層状構造は極端に二次元的な結晶成長を促す。最適条件下で作製されたテープでは、超伝導体相は数百ナノメートルの厚み

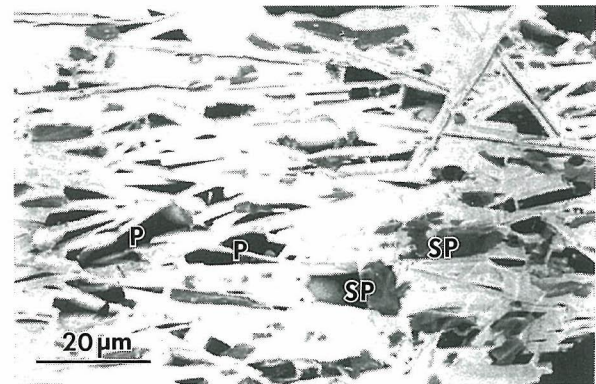


図1 SEM反射電子像。P：孔、SP：不純物相。

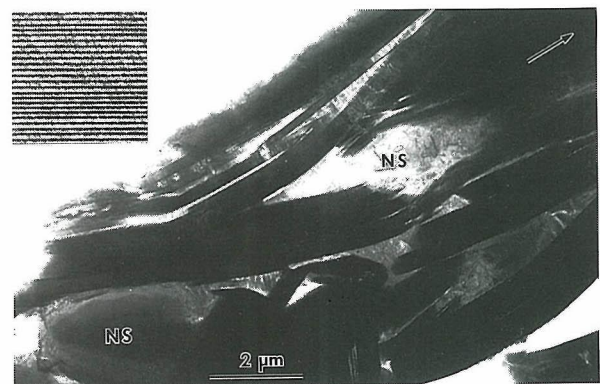


図2 短時間加熱処理した試料内のBi(Pb)-2223超伝導相のTEM象。NS：非超伝導相。電流は矢印の向きに流れる。挿入図は拡大像。

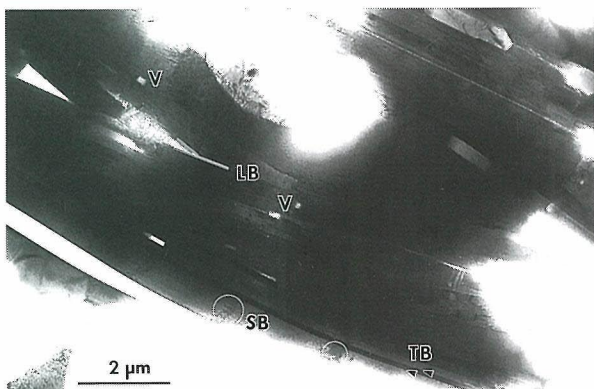


図3 最適処理を施した試料内のBi(Pb)-2223超伝導体のTEM像。SB：亜結晶境界（白円部）、TB：ねじれ境界、LB：大角粒界、V：小孔。結晶粒は密に接触している。

および数十ミクロンの広がりを持つ板状結晶を形成する（図1および3）。その際、ねじれ境界（TB）を通して隣接する結晶粒間の緊密な接触、小および大傾角粒界（LB）、亜結晶境界（SB）が超伝導体粒間の良い接触状態を実現するために重要である。さらに、最終段階でのプレスおよび加熱処理により、酸化物コアの密度が高められる。この機械的処理のために結晶板は曲がり、転位が湾曲部分に導入される。湾曲率の増加と共に転位は配列し始め、明瞭な亜結晶境界が形成される（図4の矢印部）。この小傾角境界はほぼ純粋なtilt-typeである。これらは磁束のピンニングのために重要な役割を果たすと考えられる。

さらに長時間の加熱で作られたテープでは、結晶粒界に非晶質相の非常に薄い層が生成することが観察された。これらは弱結合をもたらす、結果として低いJc値となる。

このように透過型電子顕微鏡観察は、良好な超伝導体テープの製造のための複雑な過程を理解するために重要な情報を提供する。また、高温超伝導体の可干渉距離は

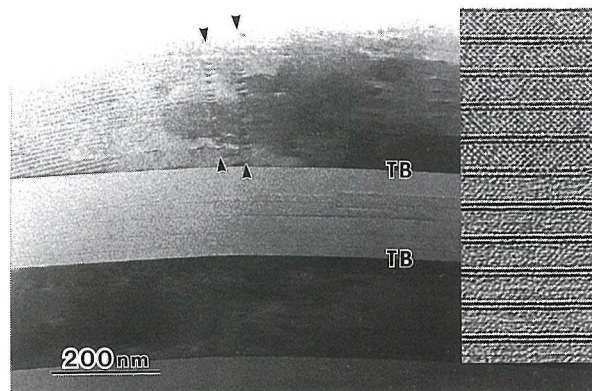


図4 図3と同じ試料のTEM像。転位が整列してpure-tilt typeの小角粒界を形成している（矢印部）。TB：ねじれ境界。挿入図（拡大像）内の矢印はねじれ境界を示す。

数十ナノメートルである。従って、このような微細構造を解析することは本質的に重要であり、これができるのは透過型電子顕微鏡だけである。

3. 展望

高温超伝導体は第二種超伝導体に属するから、磁場は材料から完全には排除されないでいわゆる磁束量子として局在する。電流が流れる時、この磁束線はローレンツ力を受ける。磁束線の移動を阻止するためには、転位あるいは小さな欠陥のような非超伝導領域がピンニング点として存在することが必要である。このピンニング点を観察し、特定するためには、磁束線の挙動を直接観察することが重要である。近い将来本研究所に導入される予定の極低温ローレンツ顕微鏡によって、“不可解な”ピンニング点がさらに詳細に解析されることを期待する。

本研究は、無機材質研究所の堀内繁雄特別研究官および金属材料技術研究所の田中吉秋博士との共同研究によるものである。

高圧下における高温超伝導体の合成

筆者はベラルーシのミンスク出身で、ベラルーシ大学、ベラルーシ固体半導体研究所において、固体物理、固体化学の研究に従事してきた。幸運にも、1995年に無機材質研究所STAフェローのポジションを与えられ、1996年には引き続きCOEフェローとして採用され現在に至っている。この間、無機材研における主な研究テーマは、高温超伝導体及び関連物質の高圧合成であり、この解説



COEフェロー
Matveev A. T.

おお、なんと多くのすばらしき発見がなされることか
啓発の精神と
手ひどい失敗を父とする経験と
パラドックスの友である非凡とによって
A.S. プーシキン

では、筆者等の研究結果を含めて、高圧安定超伝導相について述べてみたい。

1986年における、BednorzとMullerによる、 $(\text{La, Ba})_2\text{CuO}_4$ 系超伝導体の発見以来¹⁾、新たな超伝導体の探索が世界中で続けられてきた。近年に至って、この分野における高圧合成法の有効性が共通の認識となりつつある。高圧下における合成は、温度に加えて圧力というもう一つのパラメータを制御できることから、その有効性はもちろん高温超伝導体に限るものではない。しかし、超伝導体においては、気相の酸素圧がその安定性に大きく関わっている場合が多く、酸素分圧を広範に変えることができるという点でも、高圧合成は大変便利な手法である。さらに、Hg、Tl等の金属や、 CO_3 、 SO_4 、 PO_4 等の酸素酸基など、高温で揮発する成分を含む系を完全な閉鎖系で処理できるのも、高圧合成の大きな特徴である。

高温超伝導体の結晶構造の一例として、筆者等が発見した $\text{AlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Al-1223)の構造²⁾を図1に示す。図

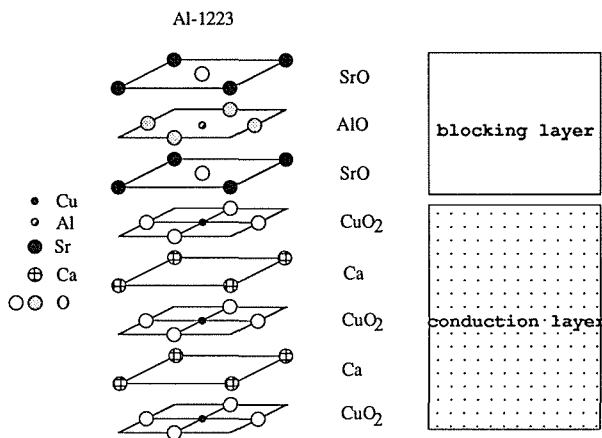


図1 $\text{AlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Al-1223)の結晶構造の概略

からわかるように、超伝導体の構造は一般に、一枚もしくは、Ca等の金属面によって隔てられた複数枚の CuO_2 面を含む伝導層と、伝導層間に挿入されたブロック層とに分けることができる。図1では、 SrO-AlO-SrO の部分がブロック層に、 $\text{CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2$ の部分が伝導層に対応する。ここで、伝導層内の CuO_2 面の枚数は変化し得るため、一般には、その枚数 n を変数とする、ホモロガスな物質群、例えば、 $\text{AlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ (Al-12(n-1)n)が存在することになる。

CuO_2 面は超伝導電流がここを流れるという点で、超伝導体にとって本質的に重要である。一方、ブロック層は伝導層を隔てて、系の2次元性を高めると共に、 CuO_2 面にキャリアを供給する役割を担っている。このため、電荷浴という名前で呼ばれることがある。 CuO_2 面は銅をベースとする超伝導相に共通のユニットであり、この部分の大幅な修飾は、例外なしに超伝導の消失へとつなが

る。しかし、ブロック層は、はるかに自由度が大きく、その構造や、構成元素を大きく変えることができる。従って、新しい超伝導体の探索は、煎じ詰めれば、新たなブロック層の発見、又は、伝導層内の CuO_2 面の枚数の制御という2つの事柄に収束することになる。

高温超伝導体の安定性にとって、 CuO_2 伝導層とブロック層のサイズの差が重要な意味を持つ。もし、 CuO_2 面の面内における自然なサイズとブロック層のそれとが著しく異なっていれば、その超伝導体は安定に存在しない可能性が強い。

一般に金属、酸素間の結合は、金属の種類、構造に依存した、熱膨張係数、圧縮率を持つと期待される。従って、温度、圧力を制御することによって、 CuO_2 面とブロック層が同程度の寸法を持つような条件が設定できる場合がある。高圧環境が高温超伝導体の合成にとって、極めて有効である理由の一つはここにあると考えられる。

例えば、高圧下では、Bのような小さな元素から成るブロック層を基本とする超伝導相、 $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ が合成できる³⁻⁴⁾。普通に考えると、Bを含むブロック層と、 CuO_2 面の間には大きなサイズミスマッチがあると想定されるが、高圧下では、 CuO_2 伝導層が相対的により大きく圧縮され、問題のミスマッチが緩和される方向に向かうという解釈が可能と思われる。

一方、高圧環境下において非常にしばしば起こることとして、固溶領域の拡大があげられる。有名な例として、無限層化合物 $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CuO}_2$ がある。この物質は CuO_2 面とSr(Ca)面が交互に積み重なった、極めて単純な構造を持っており、高温超伝導体の母物質とも言えるものである。常圧下では、その固溶領域は $x=0.1$ 近傍の極めて小さな領域に限られるが、6 GPa程度の高圧下では、 $x=0\sim 1$ のほぼ全域に亘って固溶体が存在する。

もう一つの例として、我々の仕事を紹介する。炭酸塩型超伝導体 $(\text{Cu, C})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($(\text{Cu, C})-12(n-1)n$)は我々が最近高圧下で発見した超伝導体系列である。Srの代わりにBaが入った系は、やはり無機材研において最初に検討され、最高 T_c 、117 Kを示すことで有名であるが⁵⁾、Srの系でも、100 K近い T_c が観測されている。さらに、(Cu, C)面内のCu, Cの配列に関して、Ba系とは異なった、規則配列が実現する可能性があることから、興味深い系である。現在、この系のSrをCaで全置換することを試みているが、特定の n についてはそれが可能であることが判明しつつある。

次に高圧合成における、酸素圧の影響について述べてみたい。ほとんどの銅酸化物超伝導体はホールをキャリアとする超伝導体である。すなわちCuの形式電荷は $2+\sim 2.5+$ の間の値を取る。このため、高圧合成においては、出発原料に適当な酸化剤を混合する必要がある。酸化剤としては KClO_3 、 Ag_2O 等、酸素を放出して、超伝導

体と反応しない物質に変わるものを使う場合と、 SrO_2 、 BaO_2 等超伝導体の構成元素となりうるものを直接使う場合がある。どちらにおいても、酸化剤の量を増やせば、酸素圧は増大するが、それには限界がある。例えば、系がSrを含んでいる場合、あまり酸素圧を上げすぎると、 SrO_2 がそのまま生成物として存在するといったことが起こるからである。

図に示したAl-1223がこの例である。Al-1234、Al-1245相は高压下で比較的簡単に合成することができる⁹⁾。しかし、Al-1233相の合成は非常に困難である。この原因はAl-1223相が非常に高い酸素圧下でのみ存在する相であるからである。そのような高い酸素圧を実現しようと、 SrO_2 量を増やしても、結局、 SrO_2 がそのまま残ってしまい、1223相の安定領域を作ることはできない。我々は、 $\text{AlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のCaを一部Yで置換することによって、この問題を解決した。2+のCaを3+のYで置換することによって、Cuの平均価数は下がり、安定酸素分圧を低下させることができるのである²⁾。この方法は簡単ではあるが、nが小さな相を安定化するのに極めて有効な方法である。

—特許紹介—

発明者

沢田 勉 (第13研究グループ主任研究官)
 増田 安次 (研究支援室機械設計開発係長)
 竹村 謙一 (超高压カステーション主任研究官)

出願番号 特願平6-217987

出願日 平成6年(1994)8月19日

公開番号 特開平8-61501

公開日 平成8年(1996)3月8日

本発明は、高压配管を接続したままの加圧状態で、鉛直面内で自在に回転できる機構をもつ、観察窓付の高压容器である。

この高压容器を考案した動機は、高压結晶成長に対する重力の効果を調べる必要が生じてきたことにある。これまで、我々のグループでは、圧力変化により過飽和度を変化させて結晶成長を制御するという、結晶合成のための新しい試みをおこなってきた。この方法は操作速度が速いことから、短時間の微小重力実験への適用が検討されることとなり、重力効果の研究が課題となってきた訳である。発生圧力は最大2000気圧を目指し、加圧状態で試料に対する重力の方向を自由に変化し、試料の状態を顕微鏡により直接観察するのが目的である。

図に示したように、高压配管の接続部を兼ねた支持足を中心として、容器を鉛直面内でスムーズに回転させることができ、試料に対する重力の方向を容易に変える。

高压合成は魅力的な手法である。これを活用することによって、高温超伝導の解明と、室温超伝導体の開発への道が開かれることを期待したい。

最後に、この間筆者の研究を終始サポートしていただいた、11グループ及び超高压ステーションの方々に感謝して筆を置きたい。

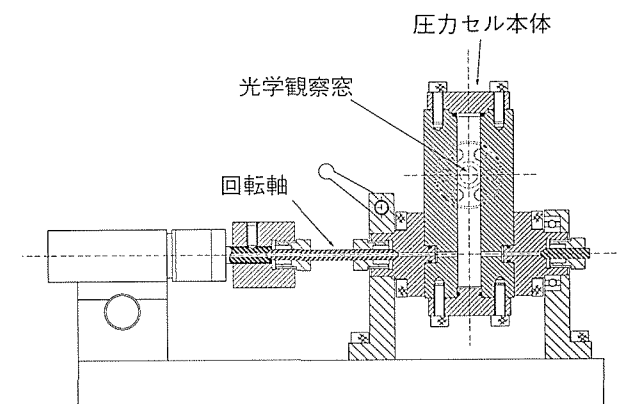
参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B64 (1986) 189.
- 2) A.T. Matveev and E. Takayama-Muromachi, Physica C 254 (1995) 26.
- 3) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda, Physica C 241 (1995) 137.
- 4) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi Physica C, 254 (1995) 131.
- 5) T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, Physica C 224 (1994) 69.
- 6) M. Isobe, T. Kawashima, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, Physica C 234 (1994) 120.

高 圧 容 器

試料観察は特定の位置に固定した複数台の顕微鏡により行う。これにより、加圧状態を破ることなく、成長中の結晶等の試料に対する重力の方向を容易に変化させ、その状態の直接観察が可能である。

「重力効果の研究」という所期の目的を離れても、本高压容器は、実用上非常に操作性に優れている。加圧時には水平状態で観察すべき試料も、試料交換時には容器を垂直にし、作動油の流出を防ぐことができるので、効率的に実験を進めることができるからである。この点は研究目的にとっては本質的ではないが、研究現場において作業を進める上で大切なことであり、高压技術を身近なものとするための要素技術である。



「多糖類または多糖類・粘土複合多孔体とその製造方法」

発明者

中沢 弘基 (第5研究グループ総合研究官)

太田 俊一 (第5研究グループ研究生)

出願番号 特願平6-256186

出願日 平成6年(1994)9月26日

公開番号 特開平8-92417

公開日 平成8年(1996)4月9日

いわゆる環境問題を、“材料”の視点で突き詰めて得た一つの発明である。天然の物質循環系は、地球表層の物質と生態系が織り成すシステムである。そこに、一生物種である人類が、人類の都合だけで、地殻に眠っている金属や石油を採掘して持ち込めば人類の増殖は果たしても、循環系は失調するであろう。さまざまな環境異変は、その量が自然の処理能力を越える域に達したことを示している。従って、金属や石油製品の徹底した長寿命化と再利用化、およびそれらを地球表層物質で代替することが材料研究に求められていると考える。

本発明は、発泡ポリスチレン(石油製品)を地球表層物質で代替する目的で、かねて発明した粘土多孔体の、実用性をさらに高めたものである。粘土は生態系の一部を構成する代表的な地球表層物質であるが、粘土(スメクタイト)だけで造った多孔体は実用強度に若干の難があった。そこで、スメクタイトが有機物と新和性があり、生物の創る有機化合物も地球表層物質であるので、両者のゾルを混合し、凍結乾燥することで発泡ポリスチレンより圧縮強度の大きい多孔体を造ることに成功した。

本多孔体は緩衝材、梱包材、防音材、保温材として、発泡ポリスチレンを代替出来る機能と実用性を有している。しかし、水溶性であるので、リサイクルが容易である利点と、水に濡れる条件では利用ができない難点を有す。また天然の多糖類には、当然それをエネルギー源とする微生物も存在する。従って、利用の条件によっては潑水や防黴処理が必要であろう。

—お知らせ—

創立30周年記念行事の一環として、「材料の究極を探る」というテーマのもとに、日本のこの分野の第一線の研究者による記念講演会を開催します。記念講演会の翌日に、例年開催している無機材質研究所研究発表会を開催します。

日時・プログラムは、次のとおりです。

無機材質研究所創立30周年記念講演会

日時 平成8年11月27日(水) 11時00分～17時00分

場所 科学技術庁研究交流センター国際会議場

(茨城県つくば市竹園2-20-5)

プログラム

11:00 開会

11:00～11:10 所長あいさつ

11:10～11:20 来賓祝辞

11:20～12:20 カーボンナノチューブ

日本電気(株)筑波研究所 飯島 澄男
ナノ構造物質材料の研究が盛んである。私の研究手段は電子顕微鏡で、研究対象はサブナノメートル領域の物質である。無限に広がる材料から何を選ぶかは研究者に任されるが、電顕のユニークさを強調し、可能な限り根幹に近い研究を採り上げてきた。ここで紹介するカーボンナノチューブは、上記の条件をクリアしたと思われるもので、固体物理、メソスコピック科学、物理化学、材料学、結晶学、結晶成長、触媒、無機化学、有機化学、など広範囲の研究者に知的刺激を与え、その研究が盛んになりつある。

12:20～13:40 休憩 一昼食—

13:40～14:40 表面科学から表面原子操作へ

大阪大学・理化学研究所 青野 正和

1972年に無機材質研究所に入所して以来20有余年、途中で外部に転出したが、一貫して表面科学の歴史と共に歩んできた。今になって歴史を振り返ると、1972年は現代的な表面科学の“元年”といえ、この新しい科学の歴史づくりに参画できたことを幸せに思っている。最近の数年間、表面科学における経験を総動員して、原子を一個ずつ操る研究に熱中している。このような個人的経験を通して、表面科学の発展の道筋をこの機会に辿ってみる。

14:40～15:40 電子波で見る量子的世界

(株)日立製作所基礎研究所 外村 彰

電界放出電子線の開発によって、極微の世界を電子波の位相情報を使って観察することが可能になった。ホログラフィーの原理を組み合わせることにより、これまで1/4波長にすぎなかった位相の測定精度を1/100波長まで高めることができ、原子レベルでの厚さ分布、

強磁性薄膜の磁区観察、超伝導体磁束量子の観察等の極限計測技術の新しい道が拓かれた。とりわけ、像の焦点をはずすことによって位相変化を強度変化に直して位相物体をリアルタイムで観察できるローレンツ顕微鏡法によって、これまで目にすることのできなかつた磁束量子の動的挙動を捉えることが可能になった。

15:40~15:50 休憩

15:50~16:50 超高压力発生技術の開発と新超硬質材料の合成

無機材質研究所 山岡 信夫

無機材質研究所では、過去四半世紀にわたり超高压

力発生技術の開発研究を行うとともに、これを用いてダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素 (cBN) など超硬質材料の開発研究を行ってきた。

超硬質材料の開発は、利用できる圧力・温度と密接に関係し、より高い圧力・温度環境ほど新たな材料を生み出すことができる。我々は、より大きな空間でより高い圧力と温度が発生できる超高压装置の開発に努力し、その結果、多くの新規超硬質材料を開発できた。最近の成果と将来展望について講演する。

16:50~17:00 閉会の辞

第24回 無機材質研究所研究発表会

日時 平成8年11月28日(木) 10時00分~17時00分

場所 科学技術庁研究交流センター国際会議場
(茨城県つくば市竹園2-20-5)

プログラム

10:00 開会

10:00~10:10 所長あいさつ

10:10~10:55 炭窒化ホウ素に関する研究

前第6研究グループ 総合研究官 佐藤 忠夫
炭窒化ホウ素 (BCN) は、炭素 (C) と窒化ホウ素 (BN) の複合化合物として優れた耐熱・耐食性を有するとともに半金属から絶縁体にわたる電気特性の連続変化や新しい性質が期待される新物質である。CVD法、溶融混合物法、薄膜法などの様々な手法によりBCNを合成して組成・構造・結合状態を調べた結果、BCNは基本的にはBNの窒素が炭素で置換した構造または、BN層とC層の互層構造をもつことなどを明らかにした。

10:55~11:40 アパタイト系化合物に関する研究

前第10研究グループ 総合研究官 田中 順三
水酸アパタイトは生体新和性が高いため、人工骨材料としての応用が期待されている。アパタイトの骨あるいは歯機能代替材料の創製を目指して圧力を用いた良質・大型単結晶の育成、硬化性の良いアパタイトセメントの開発、自己組織化を利用したアパタイト・蛋白質の複合化、有機物との層状化合物の合成、生体内で起こるバイオミネラリゼーションの検討、を中心に研究を行った。得られた成果と今後の展望について報告する。

11:40~13:00 ポスターセッション【休憩・昼食】

13:00~13:45 酸化コバルトに関する研究

前第14研究グループ 総合研究官 千葉 利信
酸化コバルトを遷移金属化合物の典型の一つであると捉え、その多様な特性を明らかにするための、単結

晶育成法、陽電子消滅法、光物性測定解析法を高度化する研究について述べる。酸化コバルトそのものに関しては、FZ法で単結晶を育成し、陽イオン欠陥の凝集構造を調べたが、追及していた構造は、イオン結合性をもたらす酸素イオンの歪みに由来することが判明した。

13:45~14:30 未知物質の探索に関する研究

未知物質探索センター 総合研究官 小玉 博志
未知物質探索センターでは、発足以来5年間にわたって、未知物質の探索、及び、それに役立つデータの体系化、並びに、探索手法の開発に関する研究を理論と実験の両面から行ってきた。その結果を次の三つのサブテーマ「個体内結合状態の解明、構造予測及び合成に関する研究」、「未知物質創成のデザイン及び合成に関する研究」、「物質データの体系化に関する研究」に分けて報告する。

14:30~14:40 休憩

14:40~15:20 放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究

第12研究グループ 主任研究官 田中 高穂
六十六ホウ化イットリウム (YB₆₆) 単結晶を、放射光軟X線 (1-2keV) の分光素子として利用するために、間接過熱FZ法で育成した。育成した結晶を、放射光を用いたラウエトポグラフィ、ロッキングカーブ測定などのX線回折法により評価した。得られた高結晶性YB₆₆単結晶を放射光軟X線ビームラインに装着し、分光素子特性の評価を行うとともに、Mg、Al、SiのK-吸着端に対するXAFS測定を行い、YB₆₆軟X線分光素子の有用性を示した。

15:20~16:00 インテリジェント構造材料に関する研究

第3研究グループ 総合研究官 三友 護
高靱性材料の作製を目的としたジルコニア粉末の合成と焼結及びウィスカー強化材料の焼結の結果をまと

める。次いで、亀裂進展のシミュレーションや亀裂先端の原子レベルでの観察結果からセラミックスの破壊の特徴を明らかにする。また、インテリジェント機能に関連する基礎データを示す。最後に、亀裂に対する抵抗性を持つ亀裂診断型材料や強度回復性を示す亀裂修復材料等のインテリジェント構造材料への展望を述べる。

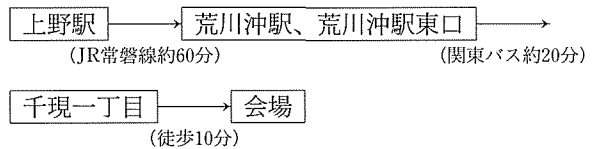
16:00~17:00 ポスターセッション

ポスターセッション

発表タイトル	発表者
熱CVD法によるBCN化合物に関する研究	三重野正寛
熔融混合物法によるBCN粉末の合成に関する研究	佐藤忠夫、ミラン・フバーチェク
BCN粉末の熱処理効果に関する研究	佐藤忠夫
BCNの薄膜に関する研究	田中耕二
基板全面の電位分布に関する研究	畑野東一
高分解能・電子密度分布解析技術に関する研究	岡村富士夫、ジェームス・ヘスター、高橋靖彦
炭酸アパタイト単結晶の合成と構造解析に関する研究	末次 寧、ジェームス・ヘスター、岡村富士夫、田中順三、高橋靖彦
リン酸カルシウム/ポリ乳酸共重合体複合人工骨材料の作製に関する研究	菊池正紀、趙 晟伯、末次 寧、田中順三
LB膜を利用したバイオミネラリゼーションに関する研究	趙 晟伯、末次 寧、田中順三
ヘテロ界面における結晶成長と格子歪み緩和に関する研究	関口象一、河野哲夫、田中順三
MC ₂ 法によるTiO ₂ 単結晶の育成に関する研究	宮沢靖人
C ₆ OへのCr ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ の固溶に関する研究	毛利尚彦
C ₆ Oの陽電子消滅2次元角相関に関する研究	千葉利信
単色陽電子ビームの試作に関する研究	赤羽隆史
透明セラミックスRE:YAGに関する光学的研究	関田正実
新しい無機イオン交換体のデザイン及び合成に関する研究	小玉博志
ノルム保存擬ポテンシャルデータベース(NCPS95)の構築に関する研究	小林一昭
磁性半導体の伝導電子状態と物性に関する理論的研究	梅原雅捷
実空間差分による電子構造計算に関する研究	新井正男
Bi ₂ O ₃ -Ln ₂ O ₃ (Ln=La~Er, Y)系の相平衡と酸化物イオン伝導に関する研究	渡辺昭輝
ホモガス化合物(RAO ₃) _n (MO) _m の合成と結晶構造に関する研究	中村真佐樹
放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究	田中高穂
ジルコニアの緻密焼結体製造の技術開発に関する研究	池上隆康、齋藤紀子
セラミックス亀裂先端のTEM観察に関する研究	板東義雄、田中英彦
SEMによる表面観察技術に関する研究	池上隆康
ジルコニア-イットリア系の熱現象に関する研究	三橋武文、渡辺明男
セラミックスの亀裂進展抵抗と亀裂修復に関する研究	三友 護、西村聡之
リンドープダイヤモンドの合成と評価に関する研究	加茂睦和

交通のご案内

東京方面からJR常磐線のご利用

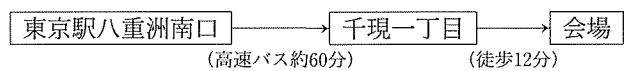


※荒川沖駅から千現一丁目の間は定期バスをご利用下さい。又は、当研究所のマイクロバスが次の時刻に運行しますのでご利用下さい。

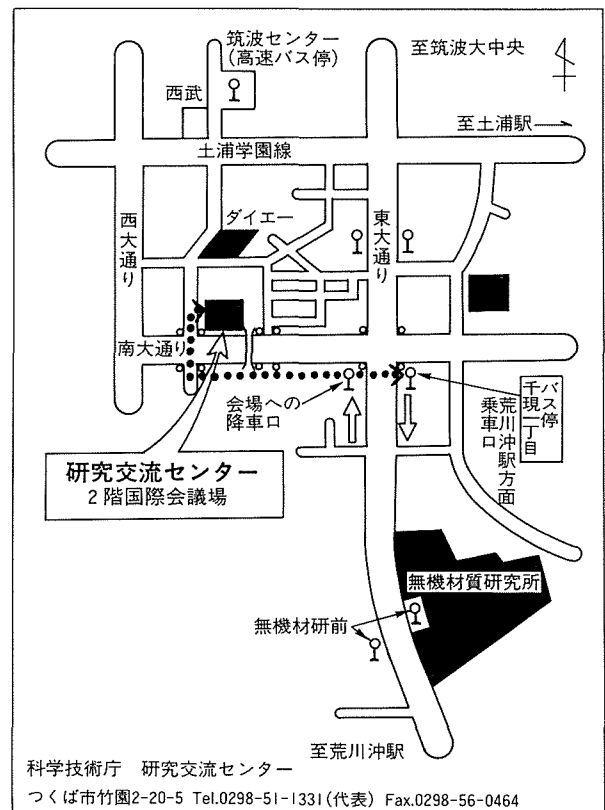
(人数に限りがございます。)

11月27日 荒川沖駅東口発 10時20分
11月28日 荒川沖駅東口発 9時20分

東京方面から高速バス(つくばセンター行)のご利用



※自家用車をご利用の方は会場の駐車場をご利用下さい。



4320	Ion beam induced crystallization of copper films	菱田 俊一 大吉 啓司 末原 茂 相澤 俊	Proceedings of the international Symposium on MC'96 781-786, 1996.
4321	Preparation of BaTiO ₃ /HgO/Si(100) multilayer structure by RF sputtering	菱田 俊一 金 相変 大吉 啓司	Proceedings of the International Symposium on MC'96 559-567, 1996.
4322	初心者にもよくわかるエンジニアリングセラミックスの基礎知識	三友 護	機械設計40, 76-89, 1996.
4323	炭化ケイ素の液相焼結	三友 護	セラミックス31, 563-566, 1996.
4324	炭化ケイ素の多形と積層欠陥	田中 英彦	セラミックス31, 555-558, 1996.
4325	Surface Chemical Analysis-Information Formats	吉原 一紘 吉武 道子 福島 整 古川洋一郎 笠村 秀明 二澤 宏司 志知 雄志 田中 章博	Journal of Surface Analysis 2. 70-74. 1996
4326	量子化学計算による表面電子状態	齊藤 幸喜 福島 整	Journal of Surface Analysis 2, 164-175, 1996.
4327	The outline of spring-8 and the plan of the beamline of NIRIM	福島 整	Proceedings of JPN-GN WS on the Use of USW Photons and γ -rays Figh-Precision
4328	Chemical state analysis by high energy x-ray fluorescence spectra	福島 整	Proceedings of JPN-GN WS on the Use of USW Photons and γ -rays Figh-Precision
4329	立方晶B-C-Nの静的高温高压合成と相安定性	中野 智志	NEW DIAMOND 12, 2-7, 1996.
4330	Preparation and characterization of ultra fine B-C-N-O powders by using a dc arc plasma	守吉 佑介 Y. Shimizu 石垣 隆正 小松正二郎 渡辺 隆行 神沢 淳	Proceedings Symposium on Plasma Science for Materials 49-53. 1996
4331	Metastable eutectic reaction during in-flight induction plasma treatment of MoSi ₂ powders	X. Fan 石垣 隆正 佐藤洋一郎	Proceedings 3rd Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology 341-346, 1996
4332	Titanium carbide powders modified by in-flight induction plasma treatment	石垣 隆正 羽田 肇 田中 順三 守吉 佑介	Proceedings 3rd Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology 559-563, 1996
4333	Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTHP method	G. Sittas 神田 久生 I. Kiflawi P. M. Spear	Diamond and Related Materials 5, 866-869, 1996.
4334	新しい人工骨材料の開発 —有機—無機複合化技術—	菊池 正紀 趙 晟佰 田中 順三	バイオインダストリー13, 28-34, 1996.
4335	Oxygen tracer diffusion in single-crystal CaTiO ₃	坂口 勲 羽田 肇	Journal of Solid State Chemistry 124.195-197. 1996
4336	Charactreizations of several cubic phases directly transformed from the graphitic BC ₂ N	中野 智志 赤石 實 佐々木高義 山岡 信夫	Materials Science & Engineering A.209 26-29, 1996.
4337	実験進化学手法によるハイブリット型人工器官の開発と新しい免疫学の概念	西原 克成 丹下 剛 松田 良一 瀬野 久和 梁井 皎 藤井 和子 田中 順三 広田 和士	人工臓器25, 753-758, 1996.
4338	ナノスペースラボ —材料のインテリジェント化—	田中 順三	材料開発ジャーナル BOUNDARY 12. 13-19. 1996
4339	Equation of state of cobalt up to 79 GPa	藤久 裕司 竹村 謙一	Physical Review B54, 5-7, 1996.

発行日 平成8年11月1日 第160号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449

