

# 無機材研ニュース

第151号

平成7年5月

—新グループの研究紹介1—

## 珪酸塩マクロモレキュル (R (Al, Si) On) に関する研究

第5研究グループ総合研究官 中沢 弘基

### 珪酸塩マクロモレキュル

無機化合物は周期構造、すなわち結晶となって安定に存在する。原子配列が不規則な熔融状態が凍結されればアモルファス（ガラス）となる。では無機化合物に第三の存在様式はあるか？それが本年4月より研究を開始した珪酸塩マクロモレキュル（珪酸塩巨大分子）である。組成をより正確に表現すれば、アルミノ珪酸塩である。既知のいくつかは、中空球状、管状や薄膜状であって、C<sub>60</sub>など炭素超微粒子群と相似の構造が推定されている。炭素の場合、CとCが直接結合しているのと比較して、SiO<sub>4</sub>四面体が結合している点で異なる。周期構造ではないのでX線回折で斑点やピークを生じない。したがって非晶質という範疇に、字句上は入るがアモルファス（原義は不定形）ではない。第三の存在様式と言う所以である。

### 存在の可能性

天然に学べば、土壌や海洋堆積物の中に、直径3.5～5 nmの中空球状物質および1.8～2.2 nmの径で長さが数百nmの管状繊維物質が知られておりそれぞれ、アロフェンおよびイモゴライトの鉱物名がつけられている。スメクタイトも水に分散すれば、1 nm厚で数十nm径の二次元物質となる。それらは一定の大きさと特定の形状、従って特定の原子配列を有するので、無機巨大分子と見るべきではなからうか。大きさや形状や組成の自由度を考慮すると、様々な珪酸塩巨大分子があり得よう。微細でしか存在し得ない粘土鉱物群は、結晶と巨大分子の中間と位置付けられる。水に対する親和性や疎水・親水の両機能性など有機巨大分子と似た性質も有する。勿論、それぞれは有機化合物とはなはだ親和的である。陽イオンは勿論、アロフェンは陰イオンを吸着することも指摘

されている。

これほど特異な存在状態をとる興味ある物質がこれまで土壌や粘土鉱物学以外の物質科学の研究対象になって来なかった理由は何であろうか。第一は合成やキャラリタリゼーションの困難さにある。今のところ、既知の種では、極めて希薄な熱水溶液から微量の電子顕微鏡試料程度を合成した実験例しかない。結晶にならない物質の原子配列を直接調べる方法もない。粉末X線回折が同定の有力な手段にならないので、合成の成否の検出も容易でない。第二には多分、その困難さに挑戦するに相応しい物質科学上の魅力に欠けていたことによるであろう。しかし、関連諸科学や社会経済の要請を背景に本研究所が挑戦するに値する未開の魅力に溢れている。

### 物質科学上の魅力

メソポア構造とかナノコンポジットなど関連する研究は既に始まっているが、無機巨大分子の概念が確立できれば、無機と有機の境界領域を新たな視点で整理して取り扱うことができるようになるであろう。無機巨大分子は構造の階層上、有機物では蛋白質などの巨大分子に相当する。高純度・多量合成・単結晶化の研究のプロセスは蛋白質の合成研究に相似し、結晶化に成功すれば、その結晶は小球・小円筒・平板の充填したウイルス結晶に類似するであろう。珪酸塩巨大分子単結晶化の研究プロセスでは蛋白質同様“精製”が鍵となろうし、同分子の有する得意な触媒能の研究は蛋白質合成の研究に通じ生命の起源の問題や将来の食糧危機に備えた非生物的蛋白質の合成法の研究などにも寄与するであろう。

既知の珪酸塩巨大分子は、時に地質学的な時間を経過しても安定に存在する。にも拘らず「準安定な相」とき

れている。元素や単純な無機化合物を端成分とする相図では、その存在の予測も説明もできないからである。準安定相を取り扱う、熱力学的な新しい取り扱いも必要とされる。単結晶化に成功したとしても、巨大な構造単位が三次元配列したその構造解析には新たな方法が必要となろう。それぞれは、どの一つを取っても、物質科学上新しい魅力あるテーマである。

#### 社会・経済からの要請

材料研究がこれまで、無機物質に新しい機能を付与することと生産コスト下げを競争の対象としてきたのに対して、人間活動と地球環境の永続保全の調和が必要とされる今日、材料の地球環境への親和性も競争の対象となりつつある。生態系の一部を構成する地球表層物質は本来、地球環境に親和的であるので、それらを原材料として石油や金属製品を代替したり再利用する研究が今求められている材料研究であろう。既存の土壌粘土のなかの珪酸塩巨大分子および合成によるもっとも多様な

### —新グループの研究紹介2—

## VI族系酸化物ガラス (MO<sub>x</sub>・RO<sub>y</sub> Glass) に関する研究

### 第9研究グループ総合研究官 貫井 昭彦

ガラスはこれまで建物や自動車の窓ガラスなどに欠くべからざる材料として用いられてきた。近年、それらの伝統的なガラスばかりでなく、アモルファス半導体のように結晶性材料より特色のある非晶質材料の研究・開発が進展し、最近では無機ガラスの分野においても、結晶材料に勝とも劣らない機能性素材として、多くの材料分野で威力を発揮し始めている。

伝統的なガラスは材料の大量生産性や安定性等が重要な要素であり、主にシリケート系の組成が用いられてきた。新しい機能性ガラスはマイクロな状態に基づく、特有な性質が大切であり、非シリケート系ガラスはマイクロな状態の多様性により種々の機能性に対応する性質を備えていると考えられる。

本研究是一群の非シリケートガラスの中でVI族系酸化物 (TeO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>やWO<sub>3</sub>) を主成分とした酸化物ガラスを対象としている。テルル酸塩ガラスは光学的性質、タングステンやモリブデン酸塩ガラスについては電気的性質に主に特徴があり、酸化物ガラスでありながら半導体的性質も顕著である。そこで組成的な面から特有の性質を引き出し、優れた機能を作り出すことがまず求められる。さらにそれらのガラスは組成や種々の外部環境に応じ、構造中に多種・多様な配位多面体や多様な化合結合、そして価数の違う電子状態を示す。そのようなマイクロな状態—原子配列、添加イオンの周囲の構造環境や電子状

同様の分子を利用する研究は、地球環境に親和的な材料を創る好個の素材であってその研究は社会的要請が強い分魅力ある課題である。

#### 珪酸塩マクロモレキュルの研究方針

魅力ある本物質の研究のために以下の三つサブテーマを平行して進める予定である。

1. 珪酸塩巨大分子の高純度多量合成、分離精製と単結晶化の研究
2. 珪酸塩巨大分子と有機化合物の相互作用および地球環境親和型新素材の創出に関する研究
3. 珪酸塩巨大分子単結晶のキャラクタリゼーション手法の研究

未知の研究対象であるので各サブテーマともに研究の日程表が書けるほどルーチン化の容易なテーマではない。従って各サブテーマの具体的な研究を進めながら遭遇するそれぞれの局面で独創性のある成果を得るべく本年4月より研究を開始した。

態等—を解明し、それらの特有な局所構造や化学結合状態から物性・機能を考えるという視点での研究も大切である。

本研究はVI族系酸化物ガラスを中心とし、新規な機能性ガラス、非晶質複合膜や薄膜を合成するため、①基本組成と添加成分の検討、②ガラス・膜のマイクロな状態の解明、③外部環境との相互作用により生じる種々の状態変化の解明、④ガラスや膜特有の性質の評価と機能化、それに状態変化現象に基づく機能の発現等に関する基礎的な研究に重点を置くものである。以下、現状での課題について触れながら、今後の研究の方向を簡単に紹介する。

①合成研究：VI族系酸化物ガラスは少量ならほとんどのイオンの添加も可能であり、組成面からの検討並びに上記の組成的特徴から a) 非平衡下における複数の異なったエネルギー状態を作り出すことが考えられる。それにガラス構造の不均質性はしばしば添加成分の周囲の構造環境を少しづつ異ならせ、結果として、b) 種々の物理的・化学的性質に特有の幅を持たせ得る場合が多い。それらの要素と c) VI族系酸化物ガラス特有の多彩な局部構造と外部環境を加味することにより、新規な機能を発現させることが可能であると考えられる。その視点に立ち、種々の調光ガラス、非線形光学ガラスやインテリジェントガラス並びに同様な特性を持つ膜の作製を試み

る。

合成法としては広い組成範囲に対応できる溶融法を中心として、さらにガラス化しにくい組成の場合は溶液法や超急冷法を考慮し、新規組成やガラス化範囲の拡大を図る。非晶質複合皮膜は溶液法で非晶質薄膜は気相法で対応する。

②構造・電子状態研究：新しい機能性ガラスは非常に高度な性質や現象の理解の基にその機能を活かすことが多い。ガラス構造中の種々の配位多面体の存在様式やそのつながり方は組成や外部環境に密接に関連している。それ故、ミクロな状態を解明することが大切であり、異常分散X線法、X線吸収法や種々の分光法の併用による系統的な構造解明及び電子分光法やシュミレーションにより電子状態を解明する。

③状態変化研究：外部環境として熱力学的（温度、圧力）や光の照射を、研究の進展に伴いイオンビームや電場を与える。それらの外部環境の下、構造変化や光学的性質変化等その場観察を中心にして、状態変化機構の解明と未開拓な状態変化現象を探索する。

④機能研究：合成されたガラスや膜の基本的性質の評価とともに②③で示したようにミクロ状態、さらに種々の環境下で起こる現象を良く理解し、その土台にたった機能化が必要である。例えば熱、光や電界の環境下で生じる黒化現象は様々の環境での調光性として、また蛍光・発光特性は非線形的な性質を与えることで、それ自身優れた素材となる。またそれらの現象を別の観点からすると熱や光環境にตอบสนองし、性質の現れ方が非線形性や正帰還性等の機能要素を持つインテリジェント性が考え

られる。インテリジェント性は知的にตอบสนองする部分か大切であるが、その知的の部分は機能要素として種々の変化のパターン（図1）から設計するという概念の導入で実現できると考える。この視点での研究は上記のように個々の優れた機能性ばかりでなく付加的に創造的な機能性素材の発掘を伴うものである。

この研究は新しい視点での取扱いを含むものであり、今後の研究状況や進展は本研究グループの人たちを始めとし、研究所・大学・企業・外国等の人たちの議論や共同研究が大切であり、少しでも本研究に興味を持っていただけることを期待している。

### Individual Change-Patterns

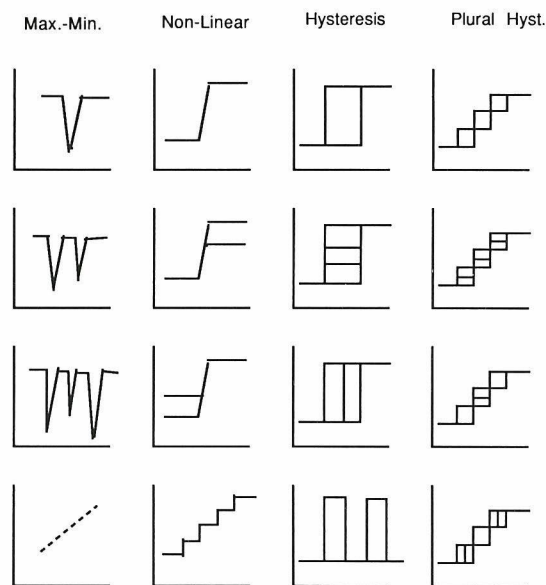


図1

## 複合結晶 $Sr_xTiS_3$ ( $x=1.1\sim 1.2$ ) の結晶構造

### 1. はじめに

我々のグループで新規三元系硫化物の探索の結果Sr-Ti-S系化合物 $Sr_xTiS_3$  ( $x\sim 1.1$ )の単一相に違いないと思われる粉末試料が合成されたのは八年近く前のことであった。固体試料の同定に通常用いられる粉末X線回折パターンは一見単純に見えて $BaNiO_3$ 型化合物のようであるのに、説明できない比較的強いピークが共存し、異常なことが起こっている可能性があると思われた。電子顕微鏡を用いて電子線回折をとると複雑なパターンが得られ回折点間の距離が等距離でないものもあることから、基本周期の簡単な倍数では表せないような大きな寸法にわたって原子位置をはじめとするパラメーターに揺らぎ

### 第2研究グループ

主任研究官 小野田みづ子



のある非整合相（インコメンシュレート相）であろうと推定された。Sr-Ti-S系では単結晶化の方法も確立していないため、当時は詳細なモデル検討もされないままであった。その後に硫化物やセレン化合物では組成も周期も異なる2種の層が交互に積み重なった化合物（ミスフィット層状化合物）が多種類存在することが知られて注目を集めた。筆者も研究所内外の研究者と協力して $(PbS)_{1.12}VS_2$ の非整合構造の解析や他のミスフィット層状化合物の同定に良い成果を挙げる事ができた。その経験をもとに、層状構造ではないが非整合相である $Sr_xTiS_3$  ( $x\sim 1.1$ )の中で二つの構造が入れ子になっている可能性もあると考えて検討したところ、カラムから

成る複合結晶であることが見いだされた。

## 2. 合成と回折パターンの指数付け

SrCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>またはSrCO<sub>3</sub>とSrTiO<sub>3</sub>の混合物をCS<sub>2</sub>流中800°Cで硫化して得られた生成物を、均質化と結晶性向上のため真空封管中で900°C 2日間加熱し急冷した試料について検討した。生成相には組成幅があり不純物を含まないと判断できる生成物はSr/Ti比が1.05と1.22の間で得られた。電子線回折パターンから、格子を六方軸にとり2種類のc軸周期を考えるとよさそうである。2つの六方軸(共通のa (=b) = 11.51 Å、異なる2つのc; c<sub>1</sub> = 3.0 Å、c<sub>2</sub> = 5.2 Å)を用いて電子線回折と粉末X線回折パターンの強い回折は指数付けできた。Sr/Ti比につれての格子定数の変化は図1に示すようになる。Srの増加に伴い5.2 Åの周期(c<sub>2</sub>)は減少する(存在密度は増える)ことと3.0 Åの周期は逆に動くことから、c<sub>1</sub>とc<sub>2</sub>はそれぞれTiとSrを含む構造に由来することがわかる。パターンの特徴がBaNiO<sub>3</sub>型類似であることを考慮すると2種の部分構造(TiS<sub>3</sub>部とSr部)が互いに貫入した構造で、それぞれがc方向に基本周期c<sub>TiS<sub>3</sub></sub> ~ 3.0 Å、c<sub>Sr</sub> ~ 5.2 Åをもつバーニヤ様構造の可能性がある。電子線回折と粉末X線回折パターンには強い回折の他に多数の弱い回折が観測されるが非整合相特有の衛星反射としてすべてが説明できれば単一相の証拠ともなり、その回折強度を利用して結晶内での揺らぎの解析も可能になる。結晶内での揺らぎが互いに相手の部分構造の影響によるのであれば衛星反射の位置も相手の周期に関係するはずである。電子線回折パターンに現れる回折点のすべての位置が共通のa (=b)と2つのcを基にした4つの単位ベクトルの差し引きで表現できるので、2種の部分構造の主反射(強い回折)とすべての衛星反射の指数を4つの整数h、k、l、m (a、b、c<sub>TiS<sub>3</sub></sub>、c<sub>Sr</sub>に対応)を用いて表すことが可能である。TiS<sub>3</sub>部の主反射がhkl0にSr部の主反射がhk0mになるように、つまりは面間隔がd = [(4/3)(h<sup>2</sup> + hk + k<sup>2</sup>)(1/a)<sup>2</sup> + (l/c<sub>TiS<sub>3</sub></sub> + m/c<sub>Sr</sub>)<sup>2</sup>]<sup>-1/2</sup>で表されるように指数を付けると、l ≠ 0かつm ≠ 0の反射はTiS<sub>3</sub>部とSr部の相互作用のための揺らぎによる衛星反射である。このようにしてSr<sub>1.145</sub>TiS<sub>3</sub>の粉末X線回折パターンを4整数h、k、l、mを用いて指数付けた結果を図2にしめす。l、mの絶対値の少なくとも一方が6以下であるとの条件で指数を発生させたとき弱い反射まですべてに指数が付くことから6次までの変調波の存在が窺われる。

## 3. 結晶構造

ミスフィット層状化合物、バーニヤ構造のように複数の周期の異なる構造が互いに貫入した結晶は複合結晶と名付けられて基本的な特徴については既に理論的に検討されている。高次元対称の利用が同定や結晶構造決定に有効であり、今回は4つの指数h、k、l、mが示すように4次元対称で記述できる。この分野の構造の解明は通常

の手法では困難であるが、幸いなことに所内で作成された複数の計算プログラムを利用することができた。Sr-Ti-S系で主に用いたプログラムは対称性の検討にSGR、

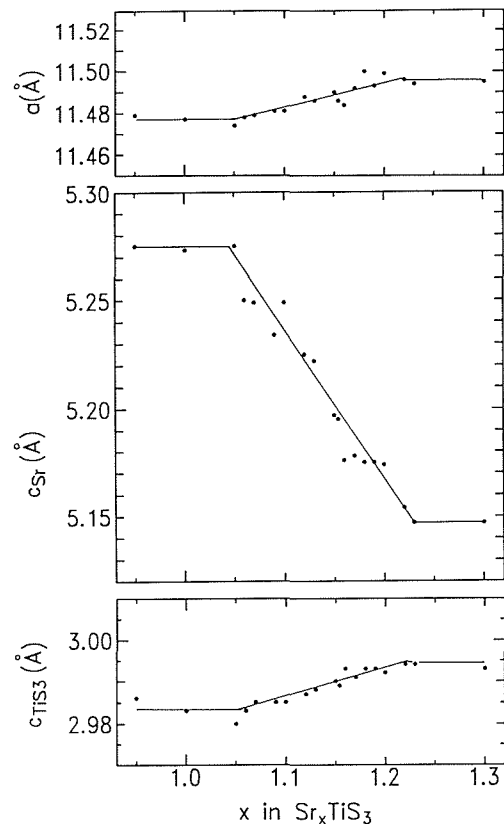


図1 格子定数[a (共通)、c<sub>TiS<sub>3</sub></sub>、c<sub>Sr</sub>]の組成による変化。

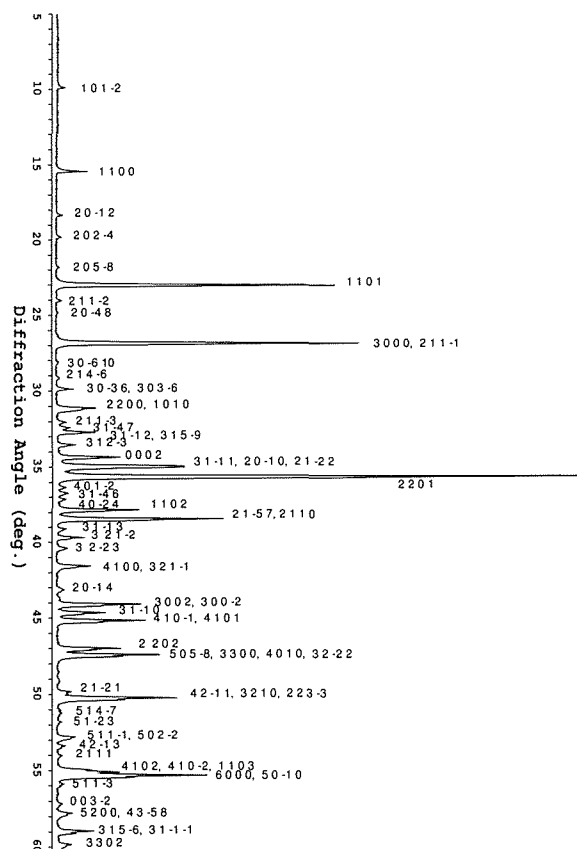


図2 Sr<sub>1.145</sub>TiS<sub>3</sub>の粉末X線回折パターン(CuKα)。4整数h、k、l、mを用いて指数が付けられている。

ASL等 (Kato)、リートフェルト解析にPREMOS (Yamamoto)、原子位置、原子間距離と角度の計算にATOML、BONDL (Kato)、結晶構造モデル描画にPRJMS (Yamamoto) であった。不純物のごく少ない試料の粉末回折プロファイルが得られればどの組成でもリートフェルト解析が可能であり実行もされているが、ここでは単一相の得られる組成領域のほぼ中央の $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ について詳しく述べる。前項に述べた指数付けの結果反射条件 $-h+k+l=3n$  ( $hklm$ ) と $m=2n$  ( $0klm$ ) が観測され、これを考慮して可能な4次元超空間群の候補や特殊点にある原子の変位の波の振幅に関する制約条件を求めることができた。 $\text{TiS}_3$ 部の空間群 $R3m$ とSr部の空間群 $P31c$ を仮定した場合の4次元対称性の考察の結果の一部を表1に示す。結晶構造精密化はプログラムPREMOSにより粉末X線回折強度データを用い表1の超空間群に基づき行われた。基本構造の原子パラメータのほかに変調 (揺らぎ、基本構造からのずれ) 関数が構造パラメータとして採用された。変調関数としては波数ベクトルについてのフーリエ振幅 (cosine項とsine項) が用いられるが、今回の解析では $\text{TiS}_3$ 部とSr部の相互作用のための変位の波が6次の高調波まで結晶中に存在するとのモデルがたてられ、 $\text{TiS}_3$ 部とSr部の波数ベクトルはそれぞれ $c_{\text{Sr}}^*$ と $c_{\text{TiS}_3}^*$ を基本にとり6次のcosine項とsine項まで用いて解析された。図3に示すように計算プロフィールと実測値の一致は良く47個の構造パラメータを用いて信頼性因子 $R_{\text{WP}}=10.4\%$ であった。基本構造のパラメータや変調のフーリエ振幅から結晶構造を図示することができる。図4に最終パラメータより描かれた構造 (変調を含む) の一部を示した。 $\text{BaNiO}_3$ 型構造に似ていて、面共有多面体のカラム ( $\text{TiS}_6$ ) $_{\infty}$ があり $\text{TiS}_6$ 多面体は多くは八面体であるが所々三角柱に近い形となりSの位置の反位相境界をなす。カラムはz方向に互いにシフトして菱面体晶系となり、カラム間に詰まったSr列にとっての余分のサイトを可能にする。余分

表1  $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ の(a)格子定数と(b)対称操作

(a)	
3次元	4次元
$\text{TiS}_3$ 部	Sr部
$a = 11.5108$ , $c_1 = 2.9909 \text{ \AA}$	$a = 11.5108$ , $c_2 = 5.226 \text{ \AA}$
	$[\text{TiS}_3] [2\text{Sr}] 0.57227$
	$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c_1/c_2 \\ 0 & 0 & 0.57227 \end{pmatrix}$
(b)	
$x+2/3, y+1/3, z+1/3$	$x+2/3, y+1/3, z$
$-y, x-y, z$	$-y, x-y, z$
$-y, -x, z$	$-y, -x, z+1/2$
$R3m$	$P31c$ (拡張)

のSrはほぼ三角柱の配位のTiの近くに位置し、そのTi数全体に対する割合は1/7に近いが、図4からも $c_{\text{Sr}}$ と $c_{\text{TiS}_3}$ の比からもわかるように簡単な整数比では表せない非整合相である。

#### 4. 4次元対称の結晶

4つの整数で指数付けられる非整合な回折斑点の位置は仮想的な4次元逆格子の3次元への投影と考えることができる。対応する仮想的な4次元実格子を考えることも可能でその基本ベクトル $A_1, A_2, A_3, A_4$ をとるとき、

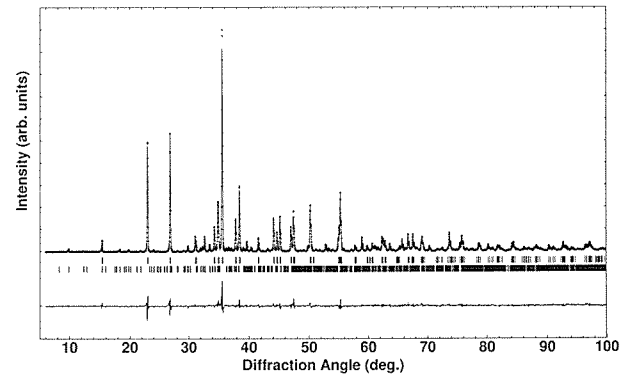


図3  $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ のリートフェルト解析パターン。回折パターンの中の垂直な線分は二つの部分構造の主反射 (上段) と衛星反射 (下段) の位置を示す。その下の曲線は測定値と計算強度プロフィールの差を表す。

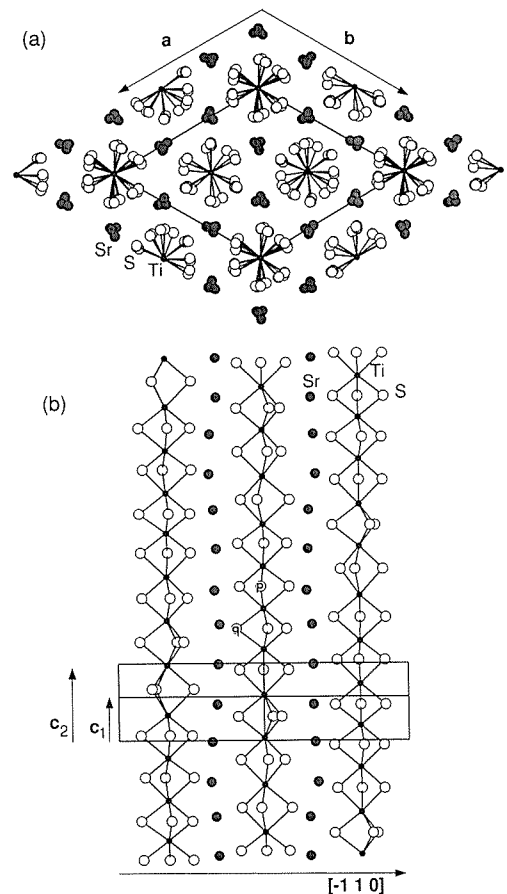


図4  $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ の変調を含む結晶構造の有限の範囲の投影。(a) c軸に沿っての投影 (b)  $[-1 \ 1 \ 0]$ に沿っての投影。

$A_4 = d$  ( $d$ は3次元実格子の基本ベクトル  $a$ 、 $b$ 、 $c$ に直交する)ととれば $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ をそれぞれ $a$ 、 $b$ 、 $c$ と $d$ の1次結合で表すことができる。4次元逆格子は $d$ に沿って3次元へ投影される。物理的に意味のある空間は $d$ に垂直な断面で表され、仮想的な4次元空間での位置( $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ )を表すベクトルを $r$ として $d \cdot r = \text{一定} = t$ がその断面を表す。複合結晶で $a$ 、 $b$ 方向には共通の周期をとり $c$ 方向に2つの基本周期 $c_1$ 、 $c_2$ を考えればよい場合、 $x_1$ 、 $x_2$ には共通の $a$ 、 $b$ を基にした $x$ 、 $y$ 座標を $x_3$ 、 $x_4$ にはそれぞれ $c_1$ 、 $c_2$ を基にした $z$ 座標を用いることができ、 $A_3 = c_1 - (c_1/c_2) A_4$ であることから $t = -(c_1/c_2) x_3 + x_4$ が様々な3次元空間断面を指す内部座標となる。先に述べた解析で求められた構造パラメータより $t$ の関数として各原子の変位の波をÅ単位で描くと図5のとおりである。最も顕著な変位変調はSの $y$ 座標にあることがわかる。仮想的な4次元空間での複合結晶 $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ を表現するために、原点を通る水平線上に $c$ 方向の2つの部分構造の原子位置をとり、それに垂直に $t$ 座標をとる。構造パラメータより $t$ の関数として原子位置を算出して $z$ 座標をプロットするとTi、S、Srの各原子は線状点集合で表されるがそれぞれ $z$ の揺らぎのため波うつ線となる(図6)。 $\text{Sr}'$ はP31cの対称操作 $x$ 、 $x - y$ 、 $z + 1/2$ によりSrから得られた。図上の $c_1$ 、 $c_2$ は3次元空間での2つの基本周期 $c_{\text{TiS}_3}$ 、 $c_{\text{Sr}}$ に対応し $A_3$ 、 $A_4$ は仮想的な4次元空間での繰り返し周期を表現している。重要な $y$ 座標変調を図上で表す目的で $y$ 座標の値に応じた濃さの変化を図6の各原子の波うつ線に付けて示している。ある $t = \text{一定}$ で示される断面が、相当する一定の位相の複合結晶の実際を表現する。図4(b)のP、Qで示したような隣り合う2つのSを考えて、ある $t$ で $y$ 座標の値が互いに大きく変わるようであれば間にあるTiの周りのSの配位は八面体に近い。他方隣り合う2つのSの $y$ 座標の値がほとんど等しければその $t$ では三角柱配位といえる。この $\text{TiS}_6$ 三角柱は図6の破線で繋いだ2つのSが表現していて、仮想的な4次元空間では厳密に繰り返していることがわかる。図6の原点を通る水平線を延長して考えると、ある $t = \text{一定}$ の断面と同じ状態が $t = 0$ の水平線で示される断面上のどこかに必ずある。この $t = 0$ の断面を図示したのが図4(b)であり、3次元空間では $\text{TiS}_6$ 三角柱はカラム上で準周期的に現れている。

Sr-Ti-S系では出発物質のSr/Ti比を変えると $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}}$ の異なる $\text{Sr}_x\text{TiS}_3$ を合成することができる。組成の異なる二つの $\text{Sr}_x\text{TiS}_3$ を考えて例えば $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}} = 7/12$ と $4/7$ ではそれぞれ $C = 12c_{\text{TiS}_3} = 7c_{\text{Sr}}$ と $C = 7c_{\text{TiS}_3} = 4c_{\text{Sr}}$ の大きな $C$ を用いれば3次元周期をもつ化合物と考えてよい。この場合は $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}} = 7/12$ と $4/7$ の二つの化合物は格子定数も空間群も異なる別の化合物として記述

される。 $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}} = 1.1 \sim 1.2$ の間には限りない数の三次元周期の化合物が存在することになり、組成の僅かの変化にも合わせた構造ができるとの意味で無限合致構造とも呼ばれる。それに対し4次元表示では $\text{Sr}_x\text{TiS}_3$  ( $x = 1.1 \sim 1.2$ )の範囲の限りない数の化合物の結晶構造が同じ超空間群の対称性をもち、同じ一組の構造パラメータで記述できる。格子定数 $a$ 、 $b$ 、 $c_{\text{TiS}_3}$ 、 $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}}$ が組成に応じ変化すると考えて一つの相とみなすのが妥当であり、4次元対称を用いて初めて $\text{Sr}_x\text{TiS}_3$  ( $x = 1.1 \sim 1.2$ )の相としての統一的理解が可能になったといえる。

参考文献

- 1) M. Saeki & M. Onoda, *J. Solid State Chemistry*, 102, 100 (1993).
- 2) M. Onoda, M. Saeki, A. Yamamoto & K. Kato, *Acta Cryst.* B49, 929 (1993).

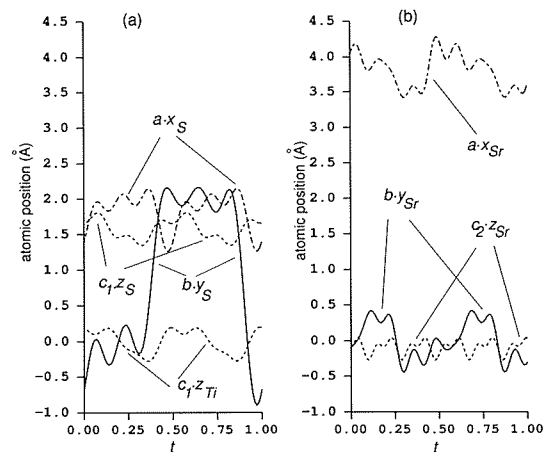


図5  $t (= -0.57227x_3 + x_4)$ の関数としてプロットされた変位変調の波。(a)Sの $a \cdot x$ と $b \cdot y$ 、TiとSの $c_1 \cdot z$ (b)Srの $a \cdot x$ 、 $b \cdot y$ と $c_2 \cdot z$ 。

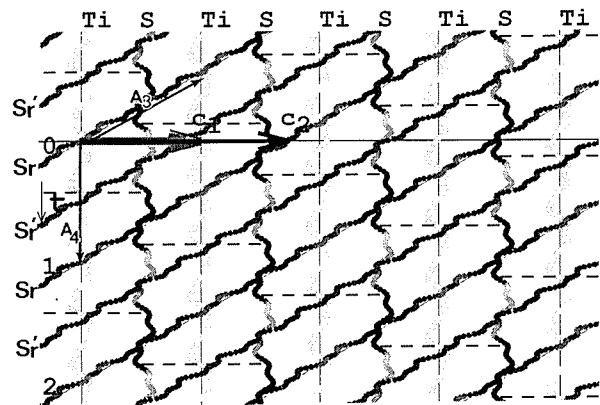


図6 非整合複合結晶 $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ の4次元表現。水平な線は $c_1$ 軸または $c_2$ 軸に沿った座標を表し、 $t$ はそれに直交する第4方向の座標になる。原子は $z$ の値の揺らぎに応じた波うつ線であらわされるが、その濃淡をこの図では $y$ 座標の変位に対応させている。 $\text{Sr}'$ はP31cの対称操作 $x$ 、 $x - y$ 、 $z + 1/2$ によりSrから得られる。 $A_3$ 、 $A_4$ は仮想的な4次元空間での繰り返し周期を表し、破線の線分はTiの周りの三角柱配位を表す。

## 先端機能性材料研究センター棟

先端機能性材料研究センター総合研究官 佐藤洋一郎

本実験棟は先端機能性材料に関する研究を推進することを主たる目的に、平成5、6年度の2年をかけて建設されたもので、3階建て、総面積約1800平方メートル、研究本館と共に所内では最も高い建物である。1、2階は実験室として、3階は居室として利用することを前提に設計されている。

1階には「スーパーダイヤモンド研究」に使用する合成装置が設置されている。これは未来の機能性材料として期待されている立法晶窒化ホウ素 (cBN) 及びダイヤモンドの合成と評価に関するプロジェクト研究であり (平成5年から平成9年の5年間計画) 1階には、このプロジェクトに関連した合成装置が設置されている。また、この実験室の特徴は高圧特殊ガス処理施設を備えていることである。これは合成の際に使用されるジボランガス ( $B_2H_6$ ) などの特殊ガスを安全に利用すること、実験後の廃ガスを処理して外部に拡散することを防止するための施設である。

2階には合成された試料を評価するための装置及び特殊ガスを使用しない合成装置が設置される。評価関連の装置は主として研究の後半で整備される予定である。

3階は居室として使用されており、主に先端機能性材料研究センター、第13研究グループ、外来研究者が利用している。机の廻りにはパーティションを儲け、落ち着いて

机での仕事ができるように、また、壁際に書庫を設置して空間の有効利用を計っている。このような形態の居室はこれまでは当所ではあまり経験がなく、より望ましい居室空間を実現するための一つの試みとしての意味もっている。

また、建物自身としても、中期的な展望に立った建設構想に基づいており、維持管理、土地の有効利用などについてもより望ましい形を意識して計画されたものであり、多くの人の意見が今後の建設、整備に反映されることを期待したい。



## 平成7年度研究課題

平成7年度においては、新たに2つのグループの再編成を行い、これを含めて14の研究グループと1つのステーション、2つのセンターにより、これらの研究を効率的、組織的に遂行します。

更に、これまで得られた成果の応用化を促進するため、上記の経常研究に加えて、3つのテーマの特研 (無機材料特別研究) その他の特定研究を行っていきます。

グループ等における経常研究

□内は、再編成グループ。

第1研究グループ (イットリア:  $Y_2O_3$ )

- (1)粉末合成に関する研究
- (2)焼結と拡散に関する研究
- (3)焼結体の物性に関する研究
- (4)荷電粒子応用特殊実験装置を利用した薄膜合成や拡散現象解析の研究
- (5)薄膜合成に関する研究

第2研究グループ (複合銀硫化物: Ag-M-S)

(1)相関係及び合成に関する研究

(2)構造及び相転移に関する研究

(3)物性に関する研究

第3研究グループ (窒化ケイ素:  $Si_3N_4$ )

(1)高靱性セラミックスの合成に関する研究

(2)微構造の評価に関する研究

(3)破壊機構に関する研究

第4研究グループ (バリウムペロブスカイト:  $ABO_3$ )

(1)合成に関する研究

(2)評価と物性に関する研究

第5研究グループ

(珪酸マクロモレキュル:  $R (Al, Si) On$ )

(1)高純度合成及び単結晶化に関する研究

(2)無機イオン及び有機化合物との諸反応に関する研究

(3)構造、物性に関する研究

第6研究グループ (炭窒化ホウ素: B-C-N)

- (1)合成に関する研究
- (2)B-C-N薄膜に関する研究
- (3)BN-C固溶系に関する研究
- (4)物性及び評価に関する研究

第7研究グループ

(ルテニウム、チタン) 酸塩: A-(Ru, Ti)-M-0)

- (1)合成と相関係に関する研究
- (2)物性に関する研究
- (3)化学的性質に関する研究

第8研究グループ

(MX<sub>2</sub>型ホスト化合物誘導体: R<sub>x</sub>MX<sub>2</sub>)

- (1)ホスト化合物の合成に関する研究
- (2)誘導体の合成に関する研究
- (3)諸特性評価と機能に関する研究

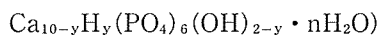
第9研究グループ

(VI族系酸化物ガラス: MO<sub>x</sub>・RO<sub>y</sub> Glass)

- (1)合成に関する研究
- (2)構造状態及び状態変化に関する研究
- (3)物性及び機能に関する研究

第10研究グループ

(アパタイト系化合物:



- (1)結晶育成・合成に関する研究
- (2)化学的性質に関する研究
- (3)物性評価・要素技術に関する研究

第11研究グループ

(層状ランタン複合酸化物: La-M-0)

- (1)相平衡及び合成に関する研究
- (2)物性に関する研究
- (3)準結晶等の構造解析に関する研究

第12研究グループ (希土類多ホウ化物: REBn)

- (1)新物質探索と単結晶育成に関する研究
- (2)バルク物性に関する研究
- (3)表面物性に関する研究

第13研究グループ

(光誘起屈折性結晶: Bi<sub>12</sub> [Ge, Si] O<sub>20</sub>)

- (1)結晶化学に関する研究
- (2)結晶合成に関する研究
- (3)結晶評価に関する研究

第14研究グループ (酸化コバルト: CoO)

- (1)結晶育成・相平衡に関する研究
- (2)陽電子消滅法に関する研究
- (3)物性に関する研究

超高圧カステーション

- (1)大容量超高圧力発生システムの開発と利用に関する

研究

- (2)超高圧力発生及びその場観察技術の開発に関する研究

未知物質探索センター

- (1)固体内結合状態の解明、構造予測及び物性予測に関する理論的研究
- (2)未知物質創製のデザイン及び合成に関する研究
- (3)物質データの体系化に関する研究

先端機能性材料研究センター

- (1)機能性スーパーダイヤモンド研究の推進
- (2)基盤技術の開発

特別研究官

- (1)非線形光学結晶に関する研究
- (2)強誘電性結晶に関する研究
- (3)高硬度物質の微細構造の解析

新超伝導材料の研究開発の推進

超伝導材料研究マルチコアプロジェクト第II期

1. 材料化基礎コア

- (1)新物質探索に関する研究
- (2)単結晶育成に関する研究
- (3)薄膜作製に関する研究
- (4)表面改質に関する研究

2. 構造解析コア

- (1)局所構造に関する研究
- (2)バルク構造解析に関する研究

インテリジェント材料の研究開発の推進

1. インテリジェント構造材料に関する研究

- (1)粉末の合成と焼結に関する研究
- (2)亀裂進展素過程の解析に関する研究
- (3)自己診断・自己修復機能発現化に関する研究

2. ガラスのインテリジェント光材料化に関する研究

- (1)インテリジェント性発現の要素と現象に関する研究
- (2)光・熱感応性非晶質物質の探索・合成に関する研究
- (3)分相に関する研究
- (4)その場状態解析に関する研究

微小重力下における材料創製研究の推進

圧力制御による結晶成長に関する研究

- (1)結晶成長圧力セルの開発
- (2)圧力を制御変数とした結晶成長機構の研究
- (3)高圧下の結晶成長に係わる物性測定

機能性スーパーダイヤモンド研究

- (1)cBN薄膜化技術の開発
- (2)単結晶ダイヤモンド膜の合成技術の開発
- (3)特性評価技術の開発

超微細構造解析技術研究

- (1)極表面解析技術の開発
- (2)界面構造解析技術の開発
- (3)試料処理基盤技術の開発



無機材質特別研究

1. 放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究
  - (1)高結晶性YB<sub>66</sub>単結晶の育成に関する研究
  - (2)YB<sub>66</sub>単結晶のX線回折法等による評価研究
2. 地球環境親和型材料としての粘土・有機複合新素材の研究

(1)粘土・有機物複合体の合成と性質に関する研究

3. チタン酸塩関連セラミックスの触媒機能に関する研究
  - (1)触媒材料の合成／改質及び基礎属性の評価に関する研究
  - (2)触媒機能の評価に関する研究

平成7年度予算の概要

(単位：千円)

事 項	年 度	平成6年度 予 算 額	平成7年度 予 算 案	差 引 増 △ 減 額	備 考
(項) 科学技術庁試験研究所 (A)		2,754,973	2,963,947	208,974	対前年度比 107.59%
(事項) 無機材質研究所に必要な経費		2,074,792	2,109,806	35,014	対前年度比 101.69%
1. 人件費		1,449,054	1,452,679	3,625	
(1) 既定定員分		1,444,797	1,450,600	5,803	定員削減 △ 1名
(2) 新規増員分		4,257	2,079	△ 2,178	新規増員 研究職1名
2. 特別経費		625,738	657,127	31,389	対前年度比 105.02%
(1) 経常事務費		375,813	401,646	25,833	
(イ) 一般管理運営		78,089	96,174	18,085	
(ロ) 研究部門運営		283,974	291,722	7,748	
(ハ) 研究文献図書の整備		10,493	10,493	0	
(ニ) 研究に関する基礎調査		3,257	3,257	0	
(2) 官庁会計データ通信システム		4,354	4,342	△ 12	
(3) 受託研究		1,210	1,210	0	
(4) 特定設備運営		109,759	115,327	5,568	
(5) 研究設備整備		64,734	64,734	0	
(6) 無機材質特別研究		69,868	69,868	0	
(事項) 重粒子線がん治療装置の研究開発等 に必要な経費		680,181	854,141	173,960	対前年度比 125.58%
1. 大型材料科学技術研究設備整備		165,214	165,508	294	
2. 新超伝導材料共同研究推進		761	1,447	686	
3. 新超伝導材料共同研究設備整備		257,190	222,876	△ 34,314	
4. インテリジェント材料研究の推進		173,395	140,052	△ 33,343	
5. 微小重力下における材料創製研究の推進		18,285	18,285	0	
6. 機能性スーパーダイヤモンド研究		65,336	255,603	190,267	
7. 超微細構造解析研究の総合的推進		0	50,370	50,370	
(項) 科学技術超試験研究所施設費 (B)			⑩1,652,989	⑩1,652,989	
(事項) 科学技術庁試験研究所 施設整備に必要な経費		870,655	686,039	△ 184,616	対前年度比 78.80%
合 計 ((A) + (B))		3,625,628	⑩3,649,986	⑩24,358	対前年度比 100.67%
(項) 国立機関原子力試験研究費		58,971	56,281	△ 2,690	対前年度比 95.44%
(項) 科学技術振興調整費		603,011	—	—	
(項) 科学技術振興費					
(事項) 官民特定共同研究に必要な経費		20,000	—	—	

(注) 平成7年度の科学技術振興調整費及び科学技術振興費は未確定。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3408	Atomic hydrogen concentrations in pulsed microwave discharges used for diamonds synthesis	J. Laimer・松本精一郎	Plasma Chemistry and Plasma Processing 14, 117-130, 1994.
3409	Application of host-guest reaction to synthesis of new materials: the case of S. T. A. project in japan	渡辺 遵	Materials Science Forum 152-153, 81-86, 1994.
3410	Preparation of TiB <sub>2</sub> single crystals by the floating zone method	大谷 茂樹・石沢 芳夫	Journal of Crystal Growth 140, 451-453, 1994.
3411	アルミナと窒化アルミニウムからの酸窒化アルミニウムスピネルの生成	平井 伸治・村上 英明 片山 博・上村揚一郎 三友 護	日本金属学会誌 58, 6, 648-653, 1994.
3412	Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature	山田 裕久・中沢 弘基 橋爪 秀夫・下村 周一 渡辺 隆	Clays and Clay Minerals 42, 1, 77-80, 1994.
3413	窒化珪素セラミックスの現状と展望	三友 護	熱処理 34, 3, 119-124, 1994.
3414	Shock effects experiments on serpentine and thermal metamorphic conditions chondrite	関根 利守・赤井 純治	Proceeding NIPR Symposium on Antarctic Meteorites 7, 101-109, 1994.
3415	Preparation of (La, Ce) B <sub>6</sub> single crystals by the traveling solvent floating zone method	大谷 茂樹・本間 茂 田中 高穂・石沢 芳夫	Japanese Journal of Applied Physics Series 10, 114-117, 1994.
3416	A structural analysis of the HfB <sub>2</sub> (0001) surface	速水 渉・左右田龍太郎 相沢 俊・田中 高穂 石沢 芳夫	Japanese Journal of Applied Physics Series 10, 172-159, 1994.
3417	A protonated form of the titanate with the lepidocrocite-related layer structure	佐々木高義・渡辺 遵 藤木 良規・竹之内 智	Materials Science Forum 152-153, 251-254, 1994.
3418	「耐火物の基礎科学：構成成分の結晶化学と物性」スピネル その1 (基礎) - 基本データと生成反応について	小野田みつ子	耐火物 16, 6, 333-337, 1994.
3419	Pyroelectricity of Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> thick-films prepared by rapid-quenching	高橋紘一郎・上田 洋史 鈴木 健之・掛川 一幸	Ferroelectrics 154, 41-46, 1994.
3420	Phase relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides	菅野 了次・久保 博路 神山 崇・泉 富士夫 武田 保雄・高野 幹夫	Journal of Solid State Chemistry 110, 216-225, 1994.
3421	ソフト化学による物質合成の新展開	渡辺 遵	日本結晶学会誌 21, 2, 195-203, 1994.
3422	Pressure effects on the Curie temperature of spinel-type NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	田村 脩蔵	Journal of Physical and Chemistry of Solids 55, 6, 461-464, 1994.
3423	イットリアの物理と化学	池上 隆康	Gypsum & Lime 251, 291-298, 1994.
3424	Development of high-resolution, high-voltage electron microscope and its applications to oxide superconductors	堀内 繁雄・松井 良夫	Advanced Materials '94 58-63, 1994.
3425	The removal and solidification of halogenide ions using a new inorganic compound	小玉 博志	Bulletin of the Chemical Society of Japan 67, 1787-1791, 1994.
3426	Strukturverfeinerung des kompositkristalls im mehrdimensionalen raum. II	加藤 克夫	Acta Crystallographica A 50, 351-357, 1994.
3427	A new series of oxycarbonate superconductors (Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+5</sub> (n=4,5) prepared at high pressure	川嶋 哲也・松井 良夫 室町 英治	Physica C 227, 95-101, 1994.
3428	Structure of a twin boundary in YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.9</sub>	堀内 繁雄・小野 晃	Japanese Journal of Applied Physics 33, L304-L307, 1994.
3429	Stability of YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> under high pressure	小野 晃	Physica C 225, 181-184, 1994.
3430	Identification of 70K superconducting phase in the Y-Ca-Sr-Ga-Cu-O system	室町 英治・磯部 雅郎 小須田幸助	Physica C 227, 351-356, 1994.
3431	Time resolved luminescence spectroscopy of polymers	R.F. Mabrt・U. Lemmer A. Greiner・和田 芳樹 H. Bassler・E.O. Gobel R. Kersting・K. Leo H. Kurz	Journal of Luminescence 60 & 61, 479-481, 1994.
3432	Charge instability in 1D halogen-bridged binuclear metal complex	三谷 洋興・和田 芳樹 山下 正廣・鳥海幸四郎 小林 章子・小林 速男	Synthetic Metals 64, 291-294, 1994.

人事異動

雪野 健 (第4研究グループ主任研究官)  
定年退職

廣田 和士 (第10研究グループ主任研究官)  
定年退職

小倉 好次 (管理部研究支援室専門職)  
定年退職

須田 寛康 (管理部会計課自動車運転手)  
定年退職

田中 孝紀 (管理部企画課長)  
辞 職 (宇宙開発事業団)

Simon Craig Lawson  
(先端機能性材料研究センター研究員)  
退 職

(以上平成7年3月31日付)

広瀬 博 (管理部会計課長)  
金属材料技術研究所管理部会計課長に配置換

代田 康人 (宇宙開発事業団企画室副主幹)  
管理部会計課長に採用

藤沢勝一郎  
(動力炉・核燃料開発事業団安全部施設安全課長)  
管理部企画課長に採用

和田 壽璋 (管理部研究支援室X線回折技術係長)  
管理部研究支援室専門職に昇任

小野 晃 (第10研究グループ主任研究官)  
第11研究グループ主任研究官に配置換

井上善三郎  
(宇宙開発事業団宇宙環境利用システム本部宇宙実験グループ招聘開発部員)

第3研究グループ主任研究官に復職

松田 伸一 (新技術事業団海外派遣研究員)  
第1研究グループ主任研究官に採用

Srikanth Varanasi

超高压カステーション主任研究官に採用  
安達 裕

第4研究グループ研究員に採用

中野 智志

第8研究グループ研究員に採用

道上 勇一 (第8研究グループ研究員)

第8研究グループ主任研究官に昇任

安藤 寿浩 (先端機能性材料研究センター研究員)

先端機能性材料研究センター主任研究官に昇任

(以上平成7年4月1日付)

外国人の来所

1. 来 訪 日 平成7年2月21日

来訪者名 ロシア 科学技術政策省

ニチコフ国際協力局長 他2名

2. 来 訪 日 平成7年3月31日

来訪者名 中国 科技日報社社長

焦 洪波 他5名

国際シンポジウム

3月6日～10日、中核的研究拠点(COE)による「先端材料国際シンポジウム95」を開催し、超微細構造解析の研究について招待講演が行われた。

所内一般公開

4月18日(火) 科学技術週間の一貫として超高分解能超高压電子顕微鏡、大容量超高压発生装置等の研究施設の一般公開を行った。

特別公開

4月22日(土) 科学技術週間の一環として、近隣の小中学生を対象にして特別公開(科学実験教室)を行った。(写真は当日の様子)



超伝導実験



結晶模型工作

## 研究会

年 月 日	研 究 会 名	題 目
7. 2. 17	第66回結晶成長研究会	顕微鏡下の結晶成長
7. 2. 24	第 6 回焼結研究会	セラミックス材料における異常粒成長
7. 3. 2	第 4 回微細構造研究会	セラミックス接合材料の微細構造
7. 3. 7	第 1 回強誘電体研究会	新強誘電体化合物 (タングステン・ブロンズ系ビスマス層状化合物、 $A_2BX_4$ (A:アルカリ金属 B:Zn、Co、X:ハロゲン))
7. 3. 13	第12回チタノルテニウム酸塩研究会	光機能性セラミックスの創製と評価
7. 3. 14	第11回耐熱材料研究会	酸窒化アルミニウムの生成機構
7. 3. 14	第 5 回希土類多ホウ化物研究会	ホウ素及び多ホウ化物の構造と電子的性質
7. 3. 22	第 4 回化学結合・反応予測研究会	・陰イオン過剰な蛍石関連相の欠陥構造について ・層状リン酸ジルコニウムのポリマーのインターカレーションについて
7. 3. 23	第 2 回複合・接合状態研究会	構造と結合

## 海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
羽田 肇	第 1 研究グループ	7. 2. 4~7. 3. 2	ブラジル連邦共和国	ブラジル材料技術開発プロジェクトの短期専門家として研究協力
赤石 實	超高压カステーション	7. 2. 19~7. 2. 26	アメリカ合衆国	第 5 回硬質物質の科学に関する国際会議出席・研究発表
沢田 勉	第13研究グループ	7. 3. 5~7. 3. 11	カナダ国	材料創製における微小重力の利用に関する日加ワークショップ出席・訪問
菱田 俊一	第 1 研究グループ	7. 3. 12~7. 3. 20	フランス国	欠陥制御技術の実験及び調査
井上 悟	第 9 研究グループ	7. 3. 17~7. 3. 23	マレーシア国	平成 6 年度マレーシア国第三国研修 (セラミックス解析計測化) における研修指導
猪股 吉三	所長	7. 3. 19~7. 3. 26	アメリカ合衆国	日米における新機能性材料創性研究及び材料開発に必要な特性解析技術の動向についての意見交換
内田 吉茂	第11研究グループ	7. 3. 19~7. 3. 26	アメリカ合衆国	日米における新機能性材料創性研究及び材料開発に必要な特性解析技術の動向についての意見交換
佐藤洋一郎	先端機能性材料研究センター	7. 3. 22~7. 3. 31	アメリカ合衆国	ダイヤモンドの合成に関する共同研究の打ち合せ
泉 富士夫	第 4 研究グループ	7. 3. 26~7. 4. 6	アメリカ合衆国	高温超伝導体に関する構造解析研究についての意見交換等
渡辺 昭輝	未知物質探索センター	7. 3. 31~7. 4. 11	アメリカ合衆国	酸化物イオン伝導体についての基礎研究及び共同研究に関する打ち合わせ

発行 冊 平成 7 年 5 月 1 日 第 151 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