

無機材研ニュース

第126号

平成3年3月

超高分解能超高压電子顕微鏡による セラミックスの酸素原子の直接観察

第13研究グループ主任研究官 松井 良夫
第4研究グループ総合研究官 堀内 繁雄

透過型電子顕微鏡の分解能はこの20年間に目覚ましく発展し、最近では加速電圧が200~400kVの市販の装置でも1.7オングストローム程度の高い分解能が得られ、無機材料中の比較的重い金属原子の位置を、個々の黒点として識別し得るようになってきた(1)。即ち電顕像から材料中の金属元素の配列を直接解析することが可能になった。この様な高分解能電顕像による結晶構造解析法は、X線や中性子線回折法等と相補的な手法として極めて重要な位置を占めるに至っている。我々はこれまでに多くの酸化物高温超電導体の構造を高分解能電顕法により解析し、例えばビスマス系超電導体の変調構造の解析などの成果を挙げてきた(2)。これまでの高分解能電子顕微鏡ではしかしながら、無機材料の重要な構成要素である軽元素(酸素・窒素・炭素等)を個々の黒点として観察することは不可能であった。その理由は、①金属と軽元素あるいは軽元素間の距離が1オングストローム台と短く、また②軽元素のコントラスト(黒さ)が極めて弱いためである。即ち金属元素に隣接する軽元素の弱いコントラストを検出するためには、従来にない極めて高い分解能が必要とされる。我々は酸化物超電導体を想定した高分解能電顕像のコンピューターシミュレーションを行なった結果、酸素等の軽元素を直接観察するためには、少なくとも1.2オングストローム以上の分解能が必要であるとの結論を得ていた。

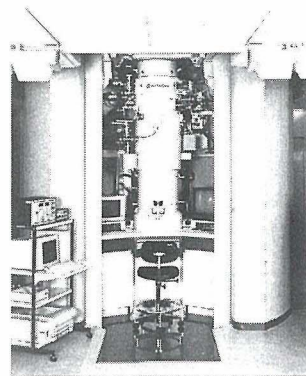


図1 超高分解能超高压電子顕微鏡(H-1500)の外観写真

以上の観点から無機材質研究所においては、1988年にスタートした超電導マルチコアプロジェクトの結晶構造解析コアを中心として、分解能1オングストロームの超高分解能超高压電子顕微鏡(日立:H-1500型)の建設計画を進め、1990年春完成に至った(3)。図1に本装置の外観写真を示す。本電子顕微鏡の主な特長は次の通りである。

- ①最高加速電圧が1300kVと極めて高い。また高い電圧安定度を得るため高压発生部において2重タンク方式という新しい手法を採用した。
- ②スーパーコンピューターにより対物レンズの最適設計を行なった結果、球面収差係数を1.85mmと極めて低く抑えることに成功した。これにより分解能1.04オングストロームと世界最高の性能が実現

された。

- ③ YAG単結晶蛍光体やファイバーオプティクスと組み合わされた、最新鋭のCCD/TV観察システムにより、CRT上で最高3千万倍で原子配列の直接観察ができる。これは1オングストロームを3mmまで拡大することに相当する。
- ④ 高速画像処理システムにより、画像のオンライン処理、光軸の精密調整、電顕像のコンピューターシミュレーションが容易に行なえる。
- ⑤ パラレル検出型電子線エネルギー分光装置(PEELS)により、軽元素の化学分析や電子状態の解析等ができる。
- ⑥ 試料冷却ホルダー(液体ヘリウム、液体窒素)により、約20K~室温の間での電顕観察ができる。

本装置を用いて我々は直ちに無機材料中の酸素原子の観察を始めとするいくつかのテーマに着手した。ここでは酸素原子の観察の最初の成功例として、酸化ジルコニウム(ジルコニア)の高分解能電顕像(4)を紹介する。試料は東ソー(株)製の立方晶ジルコニアで、安定化のためイットリウムが数%添加されている。本試料をテストサンプルとした理由は、構造が比較的単純で、酸素観察の成否の判定が容易であると考えられたためである。図2(a)に結晶構造のc軸投影図を示す。4つのジルコニウムの作る正方形の中心に酸素原子があり、投影方向に酸素はジルコニウムの倍の密度で並んでいる。最近接のジルコニウムと酸素の水平距離は約1.7オングストロームであ

る。図2(b)に本電子顕微鏡で撮影された高分解能電顕像(1000kV)を示す。強い黒点及び弱い黒点の規則的配列が観察されるが、これは各々ジルコニウムと酸素原子の位置に対応していると解釈される。これを確認するために、コンピューターによる電顕像のシミュレーションを行なったのが図2(c)である。この計算は新超高圧電顕に付属の高速画像処理システム(アポロ; DN3500)でなされたものであるが、電顕像との良い一致が見られた。この様に新設の超高分解能超高圧電子顕微鏡を用いることにより、酸化物中の酸素原子の直接観察が可能であることが実証されたことになる。今後無機材質研究所においては、本電子顕微鏡を用いて、酸化物高温超電導体の酸素あるいは酸素欠陥の構造解析を早急に実施する予定である。

文 献

- 1 松井良夫: 表面科学10 (1989) 719.
- 2 松井良夫: Study of High-Temperature Superconductors (Nova Science Pub., New York) vol. 5 (1990) 243.
- 3 Ultramicroscopyに2件の論文を投稿中
- 4 Y. Matsui et al, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L64.

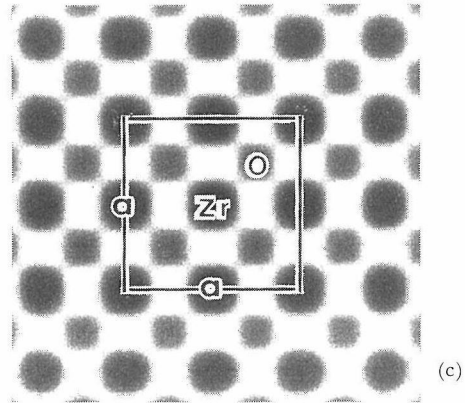
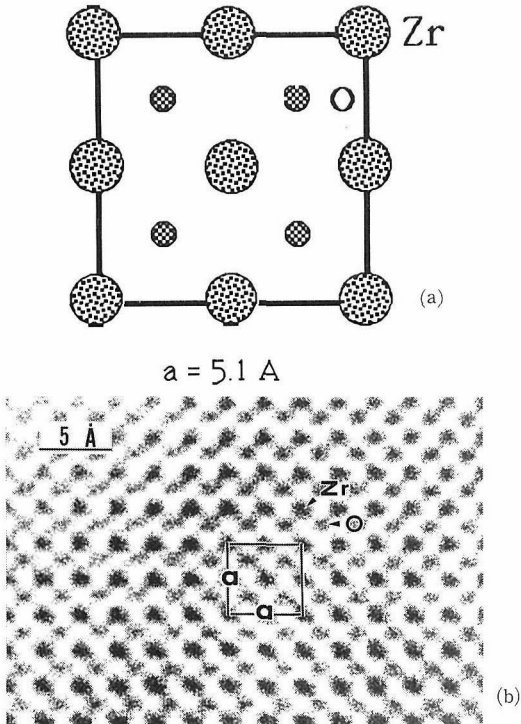


図2 ジルコニアの結晶構造(a)、高分解能電顕像(b)、並びにコンピューターシミュレーション像(c)。

単原子層グラファイトの生成と評価

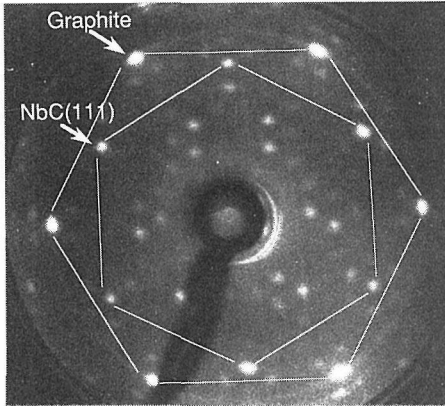


図1 グラファイトで覆われたNbC(111)のLEED写真。電子線のエネルギーは131.1eV。六角形で示したのが下地とグラファイトの基本格子反射点、それ以外のものが衛星反射点。

グラファイト（黒鉛）は炭素原子から成る六角網状のシート（格子定数 $a = 2.46 \text{ \AA}$ ）がABAB……と2つのサイトに交互に積み重なってできた典型的な層状物質である（積み重なり方向の周期 $c = 6.70 \text{ \AA}$ ）。炭素原子は sp^2 混成軌道によって六角網状に結合し、また残った p_z 電子はシートの上下に分布して π 結合を形成し空いた結合手が存在しない。このためシート1枚1枚は化学的に非常に安定であり、気体分子等が反応しにくく、大気中ですらSTM（走査トンネル顕微鏡）を用いて容易に原子像を得られる¹⁾という稀有な例となっている。積み重なったシート同志の間の結合はたいへん弱く、容易に滑ったり剥がれたりするために、身近な例では鉛筆の芯などに使われている。ドアなどの鍵が鍵穴に入りにくくなったとき、鉛筆でこすると良いといわれるのも、このようなグラファイトの固体潤滑材としての性質を利用しているためである。

我々のグループで遷移金属炭化物の単結晶を、高輝度電界放射冷陰極など高機能材料として応用しようと研究を進めている。直径8mm程の大きな単結晶から直径0.2mmくらいのチップを切り出し、先端を電解研磨によって鋭く尖らせたものを真空中に入れ強電界をかけると、電子ビームが放出される。このビームの電流はチップの表面状態に非常に敏感に影響される。このため通常の真空度では、残留ガス吸着等の表面状態変化により電流が不安定となってしまう実用化できなかった。これに対し我々のグループでは、 C_2H_4 などのガス雰囲気下でチップを加熱処理することにより、ビームの安定性を大幅に向上させ得

第12研究グループ 相沢 俊

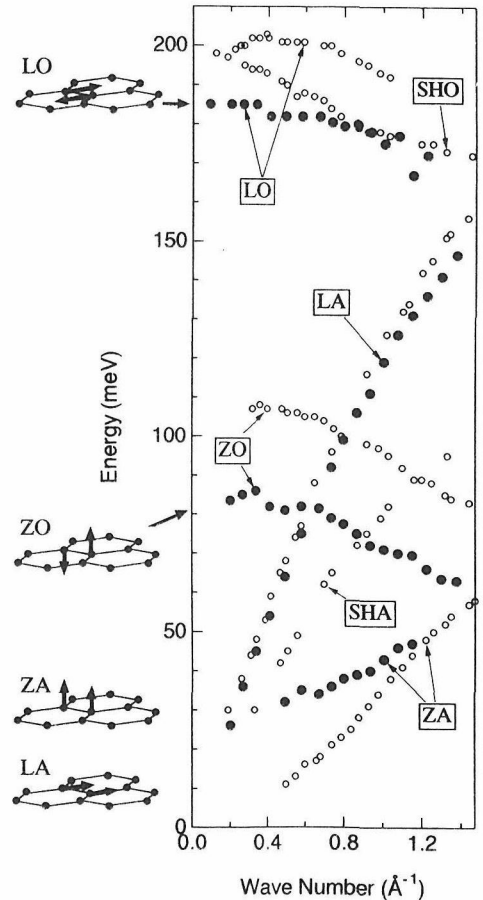


図2 HR-EELSで測定されたNbC(111)上の単原子層グラファイトのフォノン分散。白丸は純グラファイトでの測定点³⁾。

ることを見いだした²⁾。そこで、このような処理を行なったときに表面でなにが起こっているのかを、LEED（低速電子回折）、AES（オージェ電子分光法）、HR-EELS（高分解能電子エネルギー損失分光法）などを用いて調べた。

まず、単結晶棒よりNbC(111)面を切り出し、鏡面研磨したのち真空中で1700°C以上の加熱清浄化を行なう。この試料表面を1000°Cに保ち C_2H_4 ガスに数百L（1Lは $1 \times 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{sec}$ ）露出するとAESスペクトルのCKVVピークが変化し、表面がグラファイト状の炭素で覆われたことがわかる。LEED像は図1に示すように下地からの回折斑点とグラファイト格子による回折斑点が重ね合わさっただけでなく、この2つの格子ベクトルの和や差に対応する位置に多

数の衛星反射点が現れる。これらが単に多重回折によって出てくるのか、それともグラファイト自体に下地と非整合であるための変調構造が生じているのかは未だはっきりしないが、このグラファイト層が電子線の平均自由行程（このエネルギー帯では10Å以下）よりも薄いことは間違いない。さらに、LEEDパターンから格子定数を求めると、 $a = 2.52 \pm 0.02 \text{ \AA}$ となり、純グラファイトよりも約2%伸びていた。HR-EELSを用いて測定したこの表面のフォノン分散を図2に●で示す。○で示したのは比較の

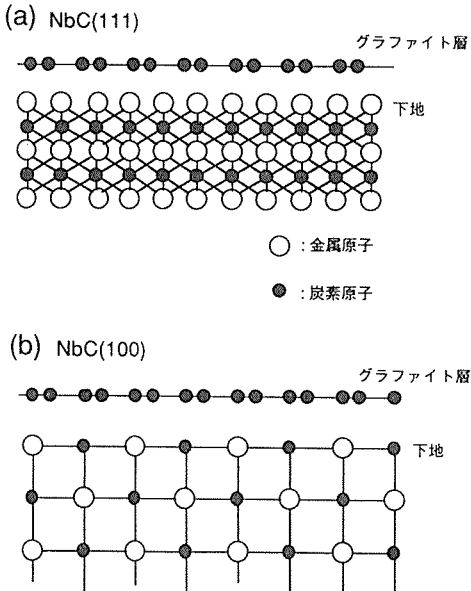


図3 単原子層グラファイトがのったNbC (111)面とNbC (100)面の模式図。NbC (111)面では金属原子から成る極性面にグラファイトが接しているが、NbC (100)面では金属と炭素とから成る中性面に接する。

ための純グラファイトで測定されたデータ³⁾である。図中LA、LOと名付けたモードは、それぞれ、原子が表面と平行に振動する縦波の音響モード、光学モードであり、SHA、SHOは同様な横波モードである。ZA、ZOは面と垂直に振動する音響、光学モードであり、図2からわかるようにこれらのモードは純グラファイトに比べて著しく変化している。解析の結果、ZOモードが下がっているのは、グラファイトシートを曲げたりねじったりする力に対する弾性が弱くなっていることを、またZAモードが上昇しているのは下地との間に純グラファイトの層間力と比べてかなり強い結合が存在することをそれぞれ示している。このようなグラファイトシート内での結合の変化はこれまで報告例がなく、我々のグループではじめて発見された⁴⁻⁷⁾。炭素の結合様式より考えて、この変

化は下地からグラファイトに電荷が移動したことにより双方の間に強い結合ができ、また同時にその電荷移動によりシートの上下に分布する π 結合が選択的に弱くなって曲げに対する力が弱化したために生じたものだと考えられる。この電荷移動は格子定数の変化とも矛盾しない⁸⁾。もし、表面のグラファイトが多層であったならば、この電荷移動の度合が各層で異なるはずであるからいくつもフォノンモードが出るはずだが、実際は1つしか現れないので、このグラファイト層が紛れもなくたった1枚の原子シート（単原子層）から成っていることが示されたことになる。

さて、同様な実験をNbC (100)面で行なうと、必要な C_2H_4 露出量は数万Lと多いが、やはりグラファイトで覆われた表面が得られる。ところがこの場合には、(111)表面上の場合とは違って、HR-EELSで測定された表面フォノンはほとんど純グラファイトの分散と変わっていなかった。図3に模式的に示したように、前者は金属原子のみでできた極性表面にグラファイトがのっており、後者では金属と炭素が半々で構成された中性表面にのっている。この、グラファイトが直に接している下地構造の違いにより、電荷移動の量に大幅な差異を生じ、これによってフォノン構造に大きな違いが生まれると考えている。この2つの表面の電荷供給能力の差が、この表面をグラファイトで覆うときに必要な C_2H_4 ガス露出量の差、言い替えれば化学反応活性の差となっても現れている。

このように、炭化水素系のガス処理によって表面に単原子層グラファイトが形成されていること、さらにこのグラファイト膜内の炭素原子間の結合や下地と膜の間の結合の様子などがわかってきた。このような現象はNbC表面上に限らず、TiC、HfC、TaC、WCなど他の遷移金属炭化物表面でもみられる。電界放射電流が安定化したのは、表面がグラファイトのシートで覆われ、残留ガスと反応しにくくなったためであると考えられる。たった1原子層であっても充分効果があることは、実際、単原子層のグラファイトを形成した試料を一旦大気中に出しても、その表面でSTMによる原子レベルの像が得られている⁹⁾ことから明らかである。均一な単原子層の膜が容易に得られるのも、1原子層完成してしまうともうそれ以上ガスが吸着せず、グラファイト生成反応が進まなくなるためだと考えられる。このように、単原子層グラファイトは基礎科学的に見ても興味ある系であると同時に、表面の不活性化など応用上もこれからが期待される物質系である。

文 献

- 1) S. Park and C.F. Quate: Appl. Phys. Lett. 48, 112 (1986).
- 2) Y. Ishizawa, S. Aoki, C. Oshima and S. Otani: J. Phys. D Appl. Phys. 22, 1763 (1989).
- 3) C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa and Y. Sumiyoshi; Solid State Commun. 65, 1601 (1988).
- 4) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima: Phys. Rev. Lett. 64, 768 (1989).
- 5) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima: Phys. Rev. B 42, 11469 (1990).
- 6) T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka and C. Oshima: Surf. Sci. 237, 194 (1990).
- 7) 相沢 俊: 表面科学11, 398 (1990).
- 8) C.T. Chan, W.A. Kamitakahara and K.M. Ho: Phys. Rev. Lett. 58, 1528 (1987).
- 9) H. Itoh, T. Ichinose, C. Oshima, T. Ichinokawa and T. Aizawa: to be published.

ϵ - τ 走査法 (ディフラクトメータによる多結晶体の評価)

第5研究グループ 主任研究官 雪野 健

1 はじめに

粉末X線回折法は合成物や鉱物の同定及び結晶構造の決定に最も役立っている手段の一つである。最近、高温超電導体の発見を機に、その結晶構造にリートベルト法を適用した精密解析が成功して以来、この方法を用いた粉末試料による結晶構造解析が盛んに行われるようになって来た。しかしながら、『粉末X線回折法で求めた格子定数は信用できるが、その反射強度は信頼できない』と言われている問題は解決されていないまま、いまだに残っている。例えば、先年、Ni粉末が世界の粉末X線測定をする研究室に配布され、測定された結果の報告では、最強線の構造因子の自乗は5%の信頼性も無いとのことであった。各研究室毎の測定値の偏差値はこれよりもっと小さいと思われるが、この報告以後、粉末X線回折法による精密測定は一時下火になっていた。

粒度の粗さ、配向性或いは充填の不均一性などの粉末試料中の結晶粒子の分布状態に異常がある場合、その粉末X線回折法によって測定された反射X線の強度には変動が現れ、その変動の大きさは測定方法

やその条件によって変わる。従って、電子顕微鏡や粒径分布測定装置等の他の観察手段の測定値は参考にはなるが、用いられた粉末試料そのものの充填状態を必ずしも示していない。これ故に、信頼性がない原因の一つとして、試料の充填状態の異常によるX線反射強度に対する影響を、“回折計により直接評価する方法”がなかったことによると筆者らは考え、反射強度測定に使用する粉末試料そのものを、ディフラクトメータ(通称回折計、粉末X線回折計、XPD)上で直接評価することが最も重要であり、ディフラクトメータを使用して、多結晶体中に存在する結晶粒子の分布状態を確実にかつ簡便に評価できる角度走査法(ϵ 走査法)および平行走査法(τ 走査法)を考案し、かつ、それらの有効性を実証したので紹介する。更に、これらの方法を発展的に応用して、試料中の結晶粒子の分布状態(大きさ・方位・形・充填度)を観察する走査型X線回折顕微鏡(SXDM)を考案したので併せて紹介する。これらの方法は、X線反射強度の測定のための試料の評価はもとより、セラミックス・ガラス等の非晶質体・金属材料等の結晶成長、或いは材料の疲労による結晶粒子の破壊などの観察・測定・検査に役立つと考えられる。

2 ϵ 走査法と τ 走査法の原理と測定

ϵ 走査法は、ディフラクトメータの検出器系をブラッグ条件を満たす位置 2θ に固定したまま、試料のみを θ 軸回転し、対称反射のブラッグ角 θ_0 (回折角)からのずれの角 ϵ に対する反射強度の変動を解析する方法(図1A)で、 τ 走査法は試料を一定角 ϵ 傾けて、試料表面に平行に移動させて、場所による反射強度の変動を観察する方法(図1B)である。ここでは、発散したX線を平板試料に照射し、試料からの反射X線(回折X線)のうちで受光スリットを通過

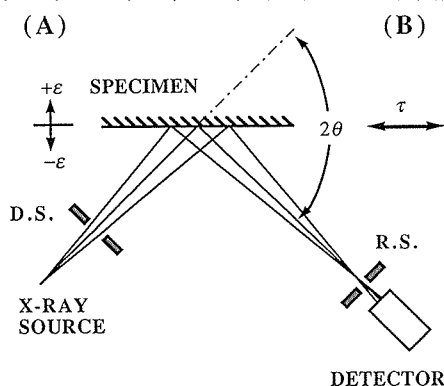


図1 ϵ と τ 走査法の光学系の概念図。D.S.: 発散スリット、R.S.: 受光スリット

する部分のみを検出する方法、即ち、集中法を用いた通常のディフラクトメータの光学系の例を示しているが、これらの方法は他の粉末X線回折法にも適用できる。なお、これは、ロッキング曲線法やラング法などの単結晶のX線顕微法と同様な方法を採用しているが、単結晶法ではブラッグ角近傍の狭い角度領域 ($\epsilon \doteq 0$) で反射が起こるのに対して、この粉末法では反射が角 ϵ の全域で起こっている。 ϵ 走査法はディフラクトメータのなんらの改造無しで、結晶粒子の角度分布 (大きさ・方位・充填度) の異常を定性的に観察することができる簡便で確実な方法である。

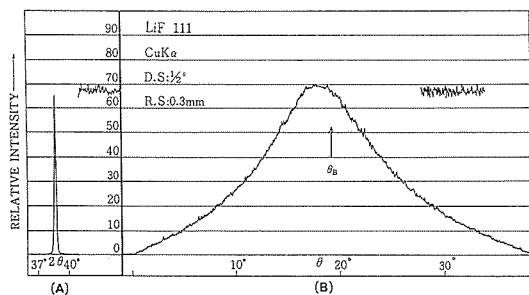


図2 ディフラクトメータ法 ($\theta/2\theta$ 走査法)(A)と ϵ 走査法(B)による反射強度のプロフィール

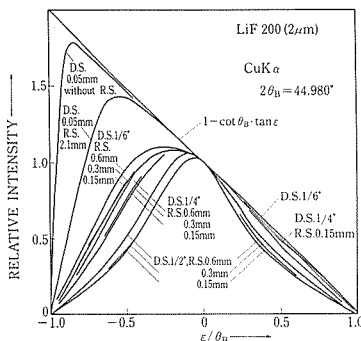


図3 発散スリットの中(D.S.)と受光スリットの中(R.S.)を変えたときの粒径 $2\mu\text{m}$ のLiF 200の ϵ 走査図形

2-1 細かい結晶粒子による ϵ 走査法の回折図形

図2は、粒度ほぼ $1\mu\text{m}$ のLiFの111反射のディフラクトメータ法 ($\theta/2\theta$ 走査法) (図2A) および ϵ 走査法 (図2B) によって得られた回折図形である。図の右上にはピークの時間変動を合わせ示した。この ϵ 走査図形の振れ巾は、この時間変化の振れ巾と同程度であるので、この測定条件の下では粒度の影響は観測されていない。発散スリットや受光スリットの中を変えた場合の平滑化したLiFの ϵ 走査図形を図3に示す。ディフラクトメータを用いた ϵ 走査法では、照射角が小さくなれば ($\epsilon < 0$)、入射X線の照射面積は広がり、それに伴って反射X線も広がり、

受光スリットを通過する反射X線の量は少なくなり、反対に、照射角が大きくなれば ($\epsilon > 0$)、この逆になる。この傾向は、平行光線として計算された ϵ 走査図形と同じであるが、照射角が大きいときでもその広がりも多少大きくなる。これ故に、発散スリットが狭いほど、また、受光スリットが広いほど、平行光線近似の適用範囲は広がるのがこの図形からも分かる。なお、 ϵ 走査図形の緩やかなピークの位置は $\epsilon = 0$ でなく、測定条件に依存して、受光スリット等による反射X線の遮りが少なくなれば、その位置は ϵ のより負側にずれる。

充填の異常が少い試料からの ϵ 走査図形は、回折角と測定条件によって定まる。この例として、LiF、粒度 $2.5\mu\text{m}$ 以下のGaAsおよび $3\mu\text{m}$ 以下のZnSeの ϵ 走査図形から求めた回折角 θ に対する半価巾 W (W_P , W_N および W_H)を図4に示す。ここで、 W (W_P , W_N および W_H)は $\epsilon = 0$ の反射強度の半分になる角度 (ϵ が正側、負側の絶対値及びその和)をその回折角で除した値である。配向性を示す直径 2mm ϕ 以下のマダガスカル産グラファイト001の半価巾も合わせ示した。これには充填の不均一性による曲線の乱れが見出された。この図形は他の配向性の少ない試料の図形よりその巾が極端に狭くなっている。この結果、細かく均一に充填された粉末試料の ϵ 走査図形は試料の線吸収係数によらず、回折角と測定条件によって決められ、そして配向性が在るときは、この図形から推定できる曲線からずれることが分かった。

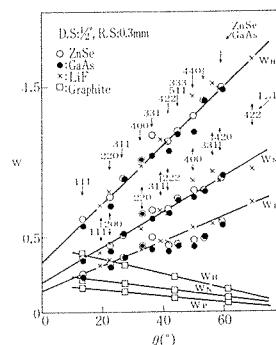


図4 微細な結晶粒子のZnSe、GaAs、LiFと配向性のあるグラファイトの ϵ 走査図形の半価巾 W ($\epsilon = 0$ の反射強度に対するその1/2の反射強度の角度をブラッグ角 θ で割った値で、 $\epsilon > 0$ 側の W_P 、 $\epsilon < 0$ 側の W_N 、およびその和の W_H)

2-2 配向性による ϵ 走査法の回折図形

図4から分かるように、グラファイトの半価巾は極端に小さく、この半価巾の勾配は他の試料の勾配が正であるに対して、反対に負になっている。これ

はグラファイトの配向に起因する。グラファイトの回折角に対する配向性の無いとしたときの ϵ 走査図形を他の充填異常の少ない試料の ϵ 走査図形から内挿して求め、配向が存在する場合と存在しない場合の反射強度の比を求めた。この比を ϵ に対する配向性の角度分布と定義し、グラファイトの配向性の角度分布 $r_p(\epsilon)$ を図5に示す。発散スリット巾0.05mm、受光スリット無しの場合の002反射の場合をも合わせ図に示した。この同一方位を有し、その高次反射を示す結晶粒子の角度分布は同一であることから、充填に異常のない試料の ϵ 走査図形は、測定条件によって決まるとした仮定が正しいことを示す。

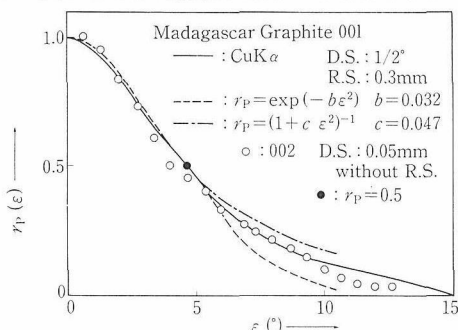


図5 マダガスカル産グラファイトの配向性の角度分布 $r_p(\epsilon)$

2-3 粗い結晶粒子による ϵ 走査法と τ 走査法の回折図形

ディフラクトメータの光学系調整用のSi圧粉体のSEM像を写真1に示す。この写真から、最大の直径が $100\mu\text{m}$ の結晶粒子が表面には存在することが分かった。また、ディフラクトメータの光学系をSiの111反射のピークに合わせ、試料の前面で斜めにX線フィルムを置いた場合の回折像を写真2に示す。この写真はSEM像から予想されるような大きな回折斑点があり、この試料は比較的大きな結晶粒子から構成されていることが分かる。この試料のSiの111 ϵ 走査図形および τ 走査図形を図6および図7に示す。 ϵ 走査図形には所々に鋭いピークが現れている。高いピークは $100\mu\text{m}$ の粒子からと思われ、その位置の角度 θ と θ_0 (ブラッグ角)との差 ϵ はこの粒子の反射に寄与する格子面が試料表面から角度 ϵ 傾いていることを示している。 τ 走査図形は対称反射($\epsilon = 0$)の場合の図形である。この時の発散スリットは 0.5° であるので、試料表面の法線方向に対して $\pm 0.25^\circ$ の範囲にある結晶粒子からの反射による図形である。また、厳密には吸収効果をも考慮する必要があるが、実効的には表面付近の結晶粒子からの反射と考えられるので、これはこの角度範囲に結晶の方位を有する粒子の一次元の分布図であると考えられる。 τ 走

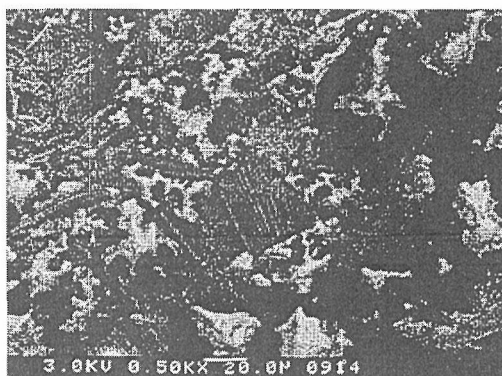


写真1 ディフラクトメータの光学系調整用のSi圧粉体表面のSEM像

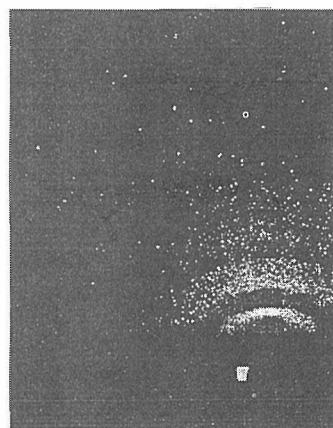


写真2 ディフラクトメータの光学系を111反射の位置に合わせ、X線フィルムを試料と一定角に設置したときの光学系調整用のSi圧粉体の回折像

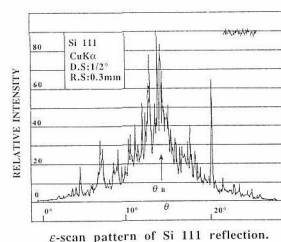


図6 ディフラクトメータの光学系調整用のSi圧粉体の111反射の ϵ 走査図形

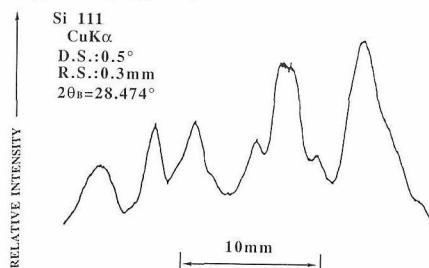


図7 ディフラクトメータの光学系調整用のSi圧粉体の111反射の τ 走査図形

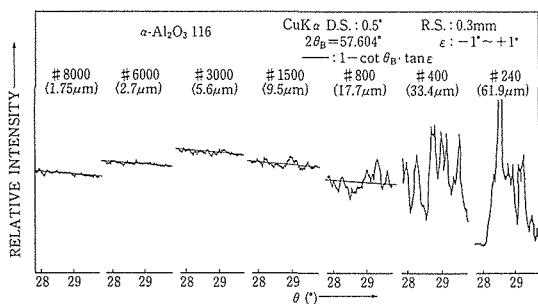


図8 粒度に対する α - Al_2O_3 116の ϵ 走査図形

査法は試料の充填状態の異常の存在を位置の関数として検出することができる。

粒度#8000~#240 (平均粒径1.75~62 μm)の α - Al_2O_3 の116 ϵ 走査図形を図8に示す。この走査の範囲は $\epsilon = \pm 1^\circ$ である。図から分かるように、粒子の粒度が大きくなると反射強度の振れ巾も大きくなり、その粒径が小さいときはその平均曲線は平行線近似から期待された値に近い。また、反射強度の高さは試料の密度に依存するものと考えられる。更に、測定条件の発散スリットと受光スリットの中を変えた測定では、その平均の反射強度は発散スリットの中と受光スリットの中とを乗じたものにほぼ比例して増加するが、粗い粒子による振れ巾は比例しては大きくならなかった。

上記のことから、測定条件によって定まる ϵ 走査図形からのずれは試料の充填状態に異常が存在することを示し、そのずれの様子から充填異常の原因を予想することが出来る。全体的な大きなずれは配向性の存在を示し、その大きさから配向性の角度分布を知ることが出来る。更に、配向性の高い格子面を有する結晶粒子の角度分布が広範囲に測定できれば、 $\epsilon = 0$ における任意の格子面を有する結晶粒子の角度分布が推定できる。部分的な小さなずれは充填率の部分的な異常の存在を示す。その図形に鋭いピークや谷がある場合は、粗い結晶粒子の存在を示し、粒子の大きさに応じて、その振れ巾も大きくなっている。また、 ϵ 走査法の角度分解能は、 $\theta/2\theta$ 走査法と同じであるが、試料内部の結晶粒子から寄与と同様な機構で、他の回折線による ϵ 走査図形が混入することもある。なお、ラウエ関数を利用した通常の半価巾法で求められる平均粒径はおおよそ100Å~1 μm の範囲であるが、 ϵ 走査法で求められる粒径は約1 μm 以上である。

3 走査型X線回折顕微鏡 (SXDM)

ディフラクトメータを使用した ϵ 走査法も τ 走査法も上記に述べたように試料の充填の異常を検出することが出来るが、広がったX線を試料に照射する

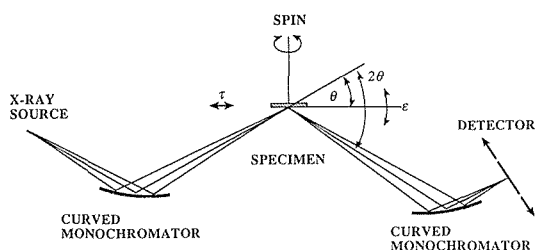


図9 集束X線を用いた走査型X線回折顕微鏡の光学系の概念図

ので結晶粒子の位置と方位に曖昧さがある。この位置と方位とを観察する方法には細い平行X線を用いた走査型X線回折顕微鏡 (SXDM) がある。これは発散する或いは集束X線を用いる粉末回折法の特徴を生かしていない。SXDMとして考案した一つで、集束X線を用いた方法を図9に示す。これは発散X線を弯曲結晶モノクロメータにより集束したX線を試料に照射し、試料からの反射X線を弯曲結晶モノクロメータにより再び集束させる光学系である。検出器として位置敏感型のX線フィルム・IP・原子核乾板・PSPCなどの検出器を用い、試料を角 ϵ 傾けて移動させ、試料の移動に検出器を同期させる方式を採用している。この方式では位置の特定が可能であるが、方位の曖昧さは残っている。試料の表面は平面でも曲面でも良い。このSXPDはディフラクトメータとしても使用可能である。方位の曖昧さ即ち角度 θ の曖昧さはステップ走査をすることにより或程度小さくすることは可能である。このディフラクトメータの試料は少量で良く、更に場所による結晶構造の違いを知ることができる。上記の装置等に関しては特許を申請中である。

参考文献

- 1) G. W. Blendly and F. W. Spiers: Proc. Phys. Soc. 46 (1934) 841; though H. S. Peiser, H. P. Roosby and A. C. Wilson: X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials (Inst. Phys., London, 1960) p. 159-160.
- 2) R. Berthold: Z. Angew. Phys. 7 (1955) 441.
- 3) R. J. Weiss: X-Ray Determination of Electron Distributions (North-Holland, Amsterdam, 1966) p.98.
- 4) K. Yukino and R. Uno: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 661.
- 5) K. Yukino: PC Report 7 (1989) 401.
- 6) 雪野 健、和田壽璋、小林勇二: 日本物理学会 1990年秋の分科会講演予稿集2 p. 526.

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2521	Thermodynamics, Phase Relations, and Sintering Aids of Silicon Nitride	三友 護	Silicon Nitride-1 1990
2522	Effect of the Pressure and the Rure-Earth Substitution on the Verwey Transition of YFe_2O_4	白鳥 紀一・岸 文夫 毛利 信雄・中川 康昭 高橋 博樹・君塚 昇二 巨海 玄道・飯田 潤二 田中 みどり 門間 英毅	Journal of the Physical Society of Japan 59. 2, 631, 1990
2523	ピロリン酸カルシウムの $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転移挙動	加藤 克夫・室町 英治 菅家 康	Gypsum & Lime 225, 1990 Acta Cryst. C45, 1845, 1989
2524	Die Struktur der Kupfer-Vanadiumbronzes $Cu_{0.261} V_2O_5$: Eine Verfeinerung	木島 剛	J. Chem. Soc. Dalton Trans 425, 1990
2525	Intercalation of 2-Aminopropylamino-substituted β -Cyclodextrin by α - and γ -Zirconium Phosphates	梅原 雅捷	Physical Review B 41, 4, 2421, 1990
2526	Density-functional approach to doped magnetic semiconductors: Evolution of bound states of electrons as the donor concentration increases	室町 英治・内田 吉茂 加藤 克夫	Physica C 165, 147, 1990
2527	Electron-Doped System (La, Nd, Ce) $_2$ CuO_4 and Preparation of T'-Type(La, Ln) CuO_4 (Ln=Ce, Y)	塩田 勝	Journal of Materials Science 23, 1718, 1988
2528	Some properties of aqueous titanium isopropoxide-hydrogenperoxide solutions and their decomposition to produce titanium dioxide	羽田 肇・柳谷 高公 渡辺 明男・白嵯 信一	日本セラミックス協会学 術論文誌 98, 3, 285, 1990
2529	均一沈殿法によるイッテルビウム鉄ガーネット粉末の合成とその焼結	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	Proceeding of the first US-Japan Workshop on Combustion Synthesis 115, 1990
2530	Preparation of V_8C_7 Single Crystals from SHS Material Using Floating Zone Technique	田中 高穂	工業レアメタル 100, 22, 1990
2531	放射光の分光結晶と人工衛星の熱電変換素子に日米共同研究進む	小塩 高文・神蘭 保彦 田中 順三・酒井 善行 小野 晃・江原 襄 長村 俊彦	J. Vac. Sci. Technol. A 8, 1, 455, 1990
2532	Tunneling spectroscopy of conductive ceramics	田中 順三・岡村富士夫 羽田 肇・白嵯 信一 菱田 俊一	Colloque De Physique 51, 1, 1055, 1990
2533	Scanning Auger Microprobe Investigation of Grain Boundary Segregation in Some Electroceramics	加藤 克夫	Acta Cryst. B 46, 39, 1990
2534	Strukturverfeinerung des kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum	閻 学佛・神田 久生 大沢 俊一・山岡 信夫	J. Materials Science 25, 1585, 1990
2535	Behaviour of graphite-diamond conversion using Ni-Cu and Ni-Zn alloys as catalyst-solvent	福長 脩 小松 優・藤木 良規 渡辺 遵・佐々木高義	Solvent Extraction and Exchange 8, 1, 173, 1990
2536	Adsorption behavior of cobalt (II) ions on layered dthrogen tetratitanate hydrate fibers in Aqueous Solutions in the Range from 298 to 523 K	三友 護	エネルギーフォーラム 36, 425, 140, 1990
2537	超高温耐熱セラミックス	田中 高穂・大谷 茂樹 石沢 芳夫	Journal of Crystal Growth 99, 994, 1990
2538	Growth of high Quality Single Crystals of YB_{66}	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Crystal Growth 99, 1005, 1990
2539	Preparation of V_8C_7 Single Crystal by Floating Zone Technique	宮沢 靖人・豊嶋 博昭 埴田 真一・小玉 展宏	Journal of Crystal Growth 99, 854, 1990
2540	Growth of Cadolinium Lutetium Gallium Garnet (GLGG) Single Crystals by Czochralski Method	大橋 直樹・井川 博行 福長 脩・田中 順三	Physica C 166, 465, 1990
2541	Structural Features and Electrical Properties of the $(Ln_{1-x-y} Ln'x Sry)_2 CuO_{4-8}$ T ^x -Phase Compounds		

2542	Crystal Growth and Properties of Fe ₃ Mo ₈ S _{8-y}	和田 弘昭・野崎 浩司 石井 紀彦	Journal of Crystal Growth 99, 975, 1990
2543	等方圧加熱によるカルシウム欠損水酸アパタイトの緻密化	金 壽 箆・広田 和士 岡村富士夫・長谷川安利 朴 順子	日本セラミックス協会学術論文誌 98, 3, 253, 1990
2544	Syntheses, Structures, and Solid State Properties of one-Dimensional Halogen-Bridged Ni ^{III} -X-Ni ^{II} S Compounds (X=Cl and Br)	鳥海幸四郎・藤井 有起 P. Doy・岡本 博 R.J.H Cbrty・三谷 洋興 P.J. Mchnol・阪東 俊治 A.J. Edword・山下 正廣 D. Watkin・和田 芳樹 M. Kumao	Mol. Cryst. Liq. Cryst. 181, 333, 1990

☆ MEMO ☆

研究会

12月1日、第4回ガラス及び非晶質状態研究会が「ゾルーゲル法の応用」の議題で開催された。

12月25日、第23回高融点化合物研究会が「レーザーアブレーションによる酸化物超電導体の原子層制御による超格子作製」の議題で開催された。

1月21日、第24回高融点化合物研究会が「ホウ化物研究の最近の進展」の議題で開催された。

1月30日、第6回結晶構造解析研究会が「超高圧電子顕微鏡における電子線損傷」の議題で開催された。

人事異動

門間英毅（第15研究グループ主任研究官）
研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職の併任を解除する。

渡辺昭輝（未知物質探索センター主任研究官）
研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職に併任する。（以上平成2年12月1日付）

渡辺 遵（第7研究グループ主任研究官）
管理部企画課主任研究官の併任を解除する。

赤羽隆史（第14研究グループ主任研究官）
管理部企画課主任研究官に併任する。

海外出張

第3研究グループ主任研究官長谷川安利は、「酸化物セラミックスの研究指導」のため平成2年12月1日から平成3年3月22日までブラジル国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂陸和は、「先端材料における技術革新への日米文化の影響会議において講演」のため平成2年12月8日から平成3年12月

17日までアメリカ合衆国へ出張した。

外国人の来所

- 来訪日時 平成2年11月27日（火）
来訪者名 Hahn, Suk-Ki他1名
韓国 科学技術研究院 経済分析室
長 他1機関
- 来訪日時 平成2年12月4日（火）
来訪者名 Mr. Fernando Augusto Actis 他8名
アルゼンチン 国立工業技術院計量
及び材料研究センター研究院 他8機関
- 来訪日時 平成2年12月7日（金）
来訪者名 Dr. Jin-Ho Choy
韓国 ソウル国立大学化学科無機化学研究室 教授
- 来訪日時 平成3年1月21日（月）
来訪者名 Dr. Roger B. Poepel 他1名
米国 DOEアルゴンヌ国立研究所
- 来訪日時 平成3年1月25日（金）
来訪者名 Dr. 金 煥
韓国 ソウル大学校工科大学無機材料工学科 教授

研究所の一般公開について

平成3年度の科学技術週間は、4月15日（月）から4月21日（日）までの7日間で開催されます。

当研究所では、4月19日（金）に所内一般公開を行います。

発行日 平成3年3月1日 第126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