

無機材研ニュース

第156号

平成8年3月

目次

無機材質研究所におけるSPring-8利用研究について	1
フラックスを用いたアパタイト単結晶の合成	5
スイス連邦工科大学 (ETH) チューリッヒ校を訪ねて	7
外部発表 (投稿)	9
メモ	11

無機材質研究所におけるSPring-8利用研究について



超高压カステーション
主任研究官 福島 整

1. SPring-8とは

夢の光源と言われた文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (Photon Factory、通称PF) が稼動し始めてから、12、3年が過ぎようとしている。コライダーを光源として利用した時代は第一世代、PFの様な初期の光源専用加速器は第二世代の光源と呼ばれるが、さらにこの1、2年の間により高性能の大型光源用加速器が第三世代光源として世界各地で稼動し始めた。

第三世代と第二世代の違いは、第二世代より1桁以上高いエネルギー領域で光が得られる事、および5~6桁以上の高い光源強度と光源光のより高度な集束性 (ローエミッタンス) にある。これを実現するために、より高いエネルギーで電子 (あるいは陽電子) を常時加速できるようにせねばならず、施設は大変巨大となっている。現在、第三世代に分類される光源加速器で稼動あるいは建設中のものは、世界中で3施設存在する。そのうちECのESRF (European Synchrotron Radiation Facility: リング蓄積エネルギー6GeV) とアメリカのAPS (Advanced Photon Source: 同7GeV) が稼動中で、日本のSPring-8 (Super Photon ring 8GeV: 同8GeV) が来年秋の稼動に向けて建設中である。

では、この大がかりなX線光源は、他とは違った何が

出来るのであろうか。

図1は、高輝度光科学研究センターのパンフレットから引用したものであるが、光源の大雑把なスペクトルの比較である。図中の2.5GeV-SORの曲線はPFの偏向電

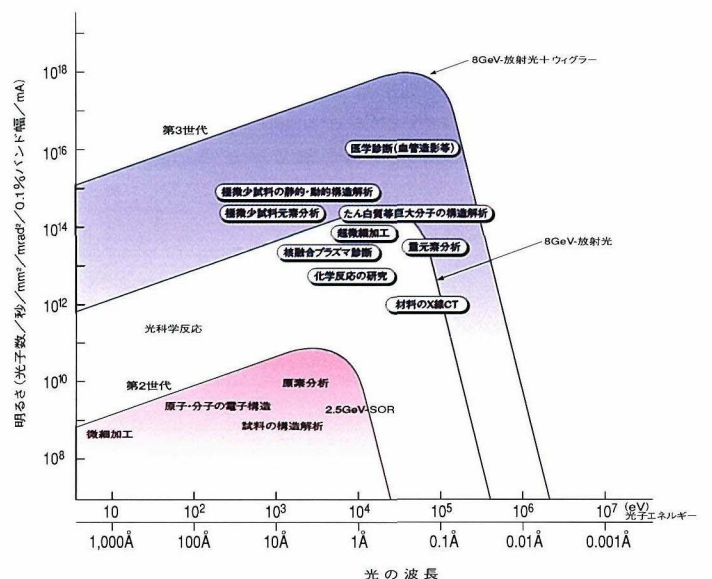


図1 SPring-8で作られるより明るく、より波長の短い光を使って、成果が期待される研究分野

磁石で発生される光のスペクトルであり、8GeVはSPring-8のそれを示している。これを見ると、例えば0.1nmより短い領域ではPFの強度は急激にダウンしているのに対し、SPring-8ではようやくスペクトルの最大強度領域に入っている事がわかる。この波長領域は物質中の原子間結合距離より若干短めで、高精度X線結晶構造解析に大変適した光である。すなわち、「PFでも」難しかった高精度構造解析が、SPring-8を利用することで比較的容易に実行できるのである。この様な例が図中に色々と挙げてあるが、今まで「原理的に可能」であった様々な計測を「実用的に可能」とするのが第三世代光源であると言えよう。

PFの様な第二世代光源は、封入X線源（X線管球など）より数桁強度が高いと言われてきた。が、実はこれはトータルの強度であって、単色化すると場合によっては従来のX線源からの特性X線の強度の方が強い場合もある。その為、挿入光源（ウィグラーやアンジュレータ）と呼ばれる装置も利用されているが、PFの仕様ではそれらの本来の性能を充分引き出すには至れない。これは、蓄積リング内での電子の運動のうちの螺旋運動成分（ベータトロン振動、図2に示す）が、PFではそれほど小さくならない為である。

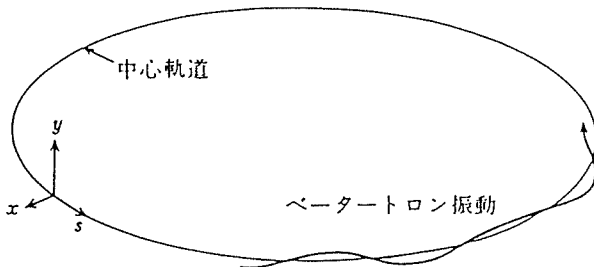


図2 ベータトロン振動

ベータトロン振動の大きさは、蓄積エネルギーの二乗に比例し、蓄積リングに用いられている電磁石の個数の三乗に反比例する。第三世代光源はローエミッタンスを目的として数多い電磁石を持つよう計画されているため、挿入光源が利用しやすい。また、そのため必然的にいずれも大型なのであり、単なる高エネルギー蓄積リングとして巨大化したわけではないのである。SPring-8はPFに比してベータトロン振動の影響が20分の1以下に押さえられた仕様となっており（いわゆる「ローエミッタンス光源」）偏向電磁石からもPFより広がり小さい光が得られる。さらに、挿入光源とあわせる事でその能力を倍増する事ができる。第三世代光源が、一部に挿入光源専用リングと言われるゆえんでもある。

SPring-8が物質の解析に大変有用な光源であろうこ

とは早い時期から充分認識されており、無機材質研究所でも約3年前から研究の為の利用が具体的に準備され始めた。PFを用いた研究は無機材質研究所でも数多くの成果を挙げているが、あらためてSPring-8を用いた研究を「放射光利用解析技術の研究」として当研究所が推進しているCOEの三本の柱の一つ「超微細構造解析」の一つに含め、重点施策の一つとして推進しようとしている。この方針に沿って、現在専用ビームラインの建設を金属材料技術研究所と共同で計画しており、平成10年に着工すべく作業を進めている。

以下に、金属材料技術研究所と共同で計画されている「超精密材料解析ビームライン」計画の中で無機材質研究所が担当している「超広エネルギー帯域ビームライン」の概要について紹介する。

2. 超広エネルギー帯域ビームライン

SPring-8では60余本のビームラインを持つことになっており、共同利用ビームライン（利用課題申請による）がその内の約30本を占める。これとは別に、ビームラインの建設の段階から利用者が計画する専用ビームラインを設置する事が10本程度認められており、共同利用ビームラインとはまた違った研究環境が提供されている。金属材料技術研究所と共同で計画している「超精密材料解析ビームライン」はこの専用ビームライン設置を目的としており、2本のビームラインを2研究所それぞれの構想のもとに建設しようとするものである。このうち、当所の計画の概要は次のとおりである。

無機材料の開発には、高精度高分解能で結晶構造などの構造解析を行うと同時に、やはり高精度高分解能での電子構造解析が必要不可欠である。高精度結晶構造解析であると、0.05~0.12nm程度（10~20keV）を中心とした高輝度単色光が必要である。一方、電子構造解析のうち価電子帯に対しては軟X線領域（0.5~2 keV）で励起する必要があり、XAFS（X線吸収スペクトル、EXAFSやXANESの総称）等の内殻電子励起に対しては1 keVから上の出来るだけ広いエネルギー範囲での単色光が必要となる。もちろん、単色光の波長を連続的に変化させられることも必須である。

また、高機能無機材料の研究開発には、超高压力、極低温等の極端条件下での物質の様々な解析が必要である。この為に専用実験機器を設置するわけであるが、従来は構造解析や価電子帯電子構造解析、内殻電子励起等でそれぞれビームラインが異なるため、実験機器の移動あるいは複数設置を余儀なくされ、かつマシンタイムが限られる等の諸条件から、効率良い集中的な実験が遂行出来なかったのが現状であった。

これらに対応して、建設予定のビームラインは0.5~60keVで任意の波長の単色光が得られ、かつその単色光の光源での光子強度が 10^{17} の上から 10^{18} (photons/sec/

mm²/mrad²/0.1%band width/mA、プリリانسと呼ばれる) であるような仕様とした。これにより、必要な波長の光は総て1本のビームラインでまかなえる事となり、一度試料をセットすれば、必要な解析を総て実行することが出来る。この仕様を実現するために、ビームラインには0.5~5 keV用アンジュレータ(磁場周期80mm)と5~60keV用アンジュレータ(同32mm)がタンデムに設置される。これがこのビームラインの最大の特徴であり、他に例を見ない。2台のアンジュレータによる光源スペクトルを図3に示す。

この光源光を、初段分光系で単色化する。1 keV以下は回析格子を、それ以上のエネルギー領域は二結晶モノクロメータを用いる。1~4 keVでは、分光結晶としてYB₆₆の使用を計画している。4 keV以上はSi(111)を用いるが($\Delta E/E \approx 10^{-4}$)、精密構造解析のようにより高度な単色化が必要な場合はSi(311)が利用できる様にする($\Delta E/E \approx 10^{-5}$)。この為、初段分光系は三連タンデム型となり、そのうちの二つは二種類のSi結晶の切り替え可能なものになる。いくつか解決せねばならない問題も残っているが、基本的には充分実現が可能な系であり、光源の特徴を最大限に引き出してくれると考えている。

現在検討しているのは、後置ミラー系(初段分光系と実験ハッチとの間に置かれる)の設置の要不要を含めた仕様である。この為、必要な計算等を進めている。なお前置ミラー系については、光源がローエミッタンスであることからその設置は考えていない。

以上の建設計画概要は、昨年末にSPring-8建設共同チームに専用ビームライン建設趣意書として提出されて

おり、共同チームの検討をも経たものである。

3. 利用研究計画

概算要求に含まれている利用研究計画は、建設当初5年間で3テーマ(「超高压ディフラクトスペクトロメトリー」「高エネルギーX線照射による薄膜改質の解析」「マイクロビームによるクラスター流の電子構造解析」)である。さらに続く5年間に、4テーマ(「高分解能電子顕微鏡」「重元素の化学状態分析」「標準光電子分光」「光熱変換現象の解析」)が計画されている。その中の超微細構造解析技術の開発と応用に関する研究でも直接取り上げられている超高压ディフラクトスペクトロメトリーについて、以下に簡単にその概要と現状を説明する。ディフラクトスペクトロメトリーとは耳慣れない言葉であるが、これは回析と分光を同時に行う複合解析系に対して名付けられた造語である。

超高压力を用いた様々な研究は無機材質研究所の大きな特徴の一つであり、超高压力ステーションはこの面で数多くの成果を誇っている。その超高压力を用いる研究の今後の課題の一つとして、いかに超高压力下の物質の電子構造を直接解析するかという事がある。超高压力発生に用いるアンビルのために光電子分光法等の直接応用は不可能であり、電子構造の直接検討としてはX線散乱のデータから電子密度分布を決定する事がなされている程度である。

電子構造を直接観測するためには、光電子の直接測定他に、光電子が励起された直後の緩和で生ずる蛍光X線を応用することが可能である。蛍光X線は特性X線とも呼ばれ、元素によって固有のエネルギーを持っている事は良く知られている。しかし、高分解能でスペクトルを測定すると、電子状態を直接反映したエネルギー変化(シフト)や形状変化を観測する事が出来るのである。したがって、例えば単結晶ダイヤモンドアンビルセルを用いた粉末X線回析の測定時に同時に励起されて放出される蛍光X線を高分解能で測定することで、超高压力下の電子状態の直接的な検討が出来ることになる。

いくら放射光励起とは言え、アンビルから出てくる蛍光X線の強度は大変微弱である。したがって、これを効率よく高分解能で測定するためには走査型の分光系は適さない。ほとんどのアンビルの試料径は200~300 μ m程度であり、励起の為の入射X線は約50 μ m程度に絞られる。したがって蛍光X線の発光源は点光源とみなすことが出来、分光面の広い平板結晶と位置敏感検出器を、十分に長い光路長と高いブラッグ回析角をとって組み合わせることで(+)配置の二結晶型分光器と同等の分解能(ほぼ分光結晶のロッキングカーブで押さえられる)を得る事が可能である。

実際に、PFの飯田厚夫助教授のご好意によりBL-4Aで予備的に実験させて頂いた結果を、図4に示す。図4

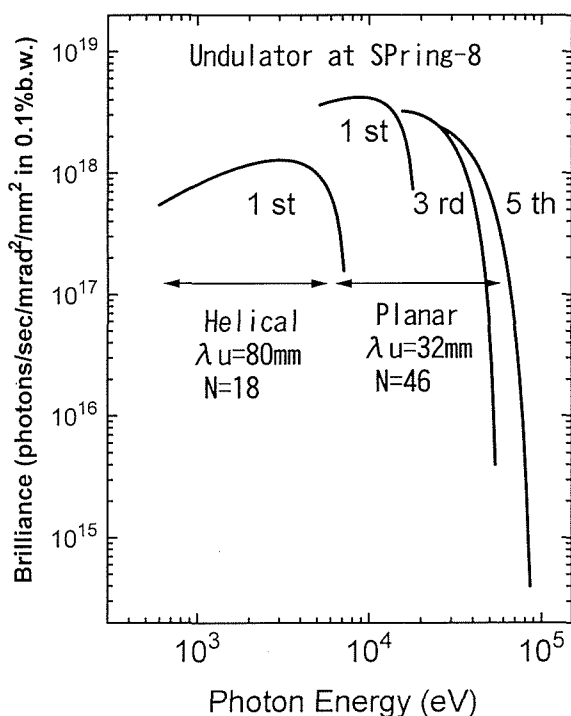


図3

(a)は、GaPの500 μm 厚のウェハに対して測定した高分解能のGa $K\alpha_{1,2}$ スペクトルである。二本のピーク間隔が約27eVであることから見積もると、 $K\alpha_1$ の半値幅は約3.3eVであり、自然幅(約3eV)に近い高分解能が得られていることが分かる。図4(b)は、厚さ2.5mmの単結晶ダイヤモンドを用いたアンビルに2.2GPa下でセットされたGaAs粉末のGa $K\alpha_{1,2}$ スペクトルである。ほぼ同程度の分解能でスペクトルが測定できていることが分かる。このスペクトルの測定時間は、約50分である。

図4(b)のスペクトルで大きな妨害となっているバックグラウンドは、光源光の迷光によるものであり、この場合の光源光が白色であった事と、蛍光X線の光路を完全に散乱光から遮蔽出来なかった事による。したがって、専用の遮蔽の十分な分光系と単色光による励起によって、この妨害は充分取り除く事が可能であるものと結論できる。

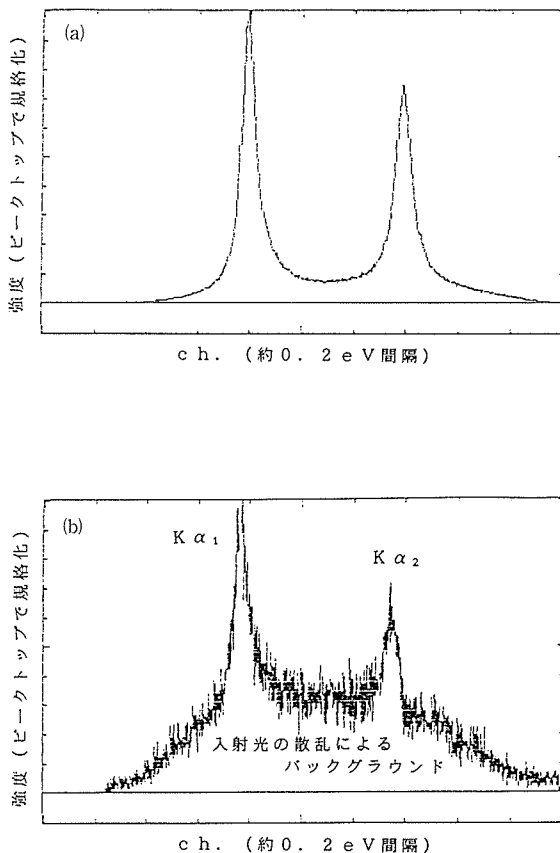


図4(a) 単結晶ダイヤモンドアンビルセルを用いたときと同じジオメトリで測定されたGaPのGa $K\alpha$ (KEK、PF、2.5GeV、400秒積算)

(b) 2.2GPa下でのGaAsのGa $K\alpha$ (KEK、PF、2.5GeV、50分積算)

図4の結果から、単結晶ダイヤモンドアンビルを用いた超高压ディフラクトスペクトロメトリーが充分実現できる事が確かめられた。現在次のステップとして、専用の高分解能蛍光X線分光系を試作し、実用的なスペクトルの測定を目指している。

とりあえず現時点で以上の様な研究計画が進められているが、専用ビームラインは無機材質研究所の研究者が誰でも利用できる事が原則である。また、当研究所と所外諸研究機関との共同研究にも活用されるであろう。したがって、ビームラインが稼動し次第、所内の研究者が積極的に課題を提案され利用される事を強く期待している。その為、タンデムに2つ設置する予定の実験ステーションは、実験設備の恒久的な据えつけは考えていない。ステーションは、ハッチと、ビームラインに対してオンライン・オフラインの位置に移動可能な定盤から構成する事を計画している。これにより、定盤の仕様と定盤面から放射光までの高さを利用者に示すことで、研究目的に応じた実験装置を効率よく設計製作しビームラインを利用しやすくなると考えている。

また、特定の研究テーマによる利用以外にも、高精度粉末X線回析関連とXAFSの測定ニーズが高いであろうと予測しており、実験ハッチに設置できる設備のうちこの二つに対する対応も考慮している。

さらに、播磨科学公園都市という比較的不便なロケーションでの研究の円滑化の為のインフラの整備については、企画課をはじめとした事務方によるご検討を御願している。

4. おわりに

物質の研究において、合成と解析は両輪である。解析情報を効果的にフィードバックする事がより確実な新材料の完成に結びつくという点で大変重要であることは、誰しもが認める点であると考えられる。研究対象となる物質の構造、機能やその合成法が高度化すればするほど、それに応えるのが、解析技術における研究者の重要な役割の一つである。解析技術の研究者は、合成側のニーズに的確に応えうる解析技術の構築(研究開発)を行い提供し、また、その技術が結果として与える情報に対してニーズに即した的確かつ正確な解釈を示す事が要求されるわけである。放射光利用解析技術は、この意味で材料研究上今後大きな寄与が期待できる分野である。

無機材質研究所にとって今後長期に渡って利用価値の高いビームラインである事を目標に、確実に計画を進めたい。

なお、この小文をまとめるにあたり協力を頂いた超高压圧力ステーション吉川英樹研究員に感謝する。

フラックスを用いたアパタイト単結晶の合成



第10研究グループ

研究員 末次 寧

1. はじめに

平成8年度から新たにリン酸・炭酸カルシウムに関する研究を行うグループとして再編成される第10研究グループは、優れた生体親和性・生体活性を有する人工骨材料の開発を目標にしている。生体骨は無機成分であるリン酸カルシウムと有機成分である硬蛋白質の天然複合材料であり、細胞組織と複雑な相互作用を持つため、本当に実用上優れた新しい人工骨材料を創製するには、無機材料工学のみならず、有機高分子化学・生化学・医学などの各分野にまたがる研究を行うことが必要不可欠である。平成3年度～平成7年度の旧10グループが行って来た、主に無機材料としての人工骨に対するアプローチに加え、新10グループはさらに無機物と有機物との複合化に取り組み、生化学、医学関係の研究機関とも積極的に共同研究を行っていく方針である。

しかるに、現在筆者は生体骨の無機成分であるアパタイトに注目して結晶化学的な研究を行っているので、本稿でその一部を紹介する。

2. 生体類似アパタイト

アパタイトを交通事故や骨腫瘍、齶蝕などの疾患により失われた骨や歯根の代替材料として利用することが始まったのは1970年代の前半である¹⁾。アパタイトセラミックスの生体親和性・生体活性がみとめられ、今日ではアパタイト材料が代表的なバイオセラミックスのひとつとして注目を集めているのは周知のとおりである。生体材料としてのアパタイトセラミックスの利用が思い浮かべられたのは、アパタイトが脊椎動物の骨や歯などの生体硬組織中の無機主成分のモデル物質であることが既に知られていたからである。アパタイトが生体材料としてのみならず、骨や歯の発生ならびに成長機構を理解するための鍵を握る物質としても重要であることは言うまでもない。

生体アパタイトはモデル物質とされている水酸アパタイトに近いものではあるが、まったく理想的な化学量論組成 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) をもつわけではない。水酸アパタイトと比較した場合の生体アパタイトの主な特徴のひとつが炭酸基を含有していることである。炭酸基は、水酸アパタイトの水酸基とリン酸基の一方若しくは両方を置換し得る。前者をA型置換、後者をB型置換と呼んでいる。炭酸基はアパタイトの溶解度積を制御するパラメータとして重要であり、骨のリモデリングや齶蝕の発

生メカニズムと深く関わっている。したがって、生体内でのアパタイトの生化学的挙動をしらべるために、また、より優れた生体親和性・生体活性を有する人工骨材料を開発するために、水酸アパタイトだけでなく炭酸アパタイトの組成・構造をさらによくわしく研究する必要がある。炭酸アパタイトの単結晶を用いた物性測定や構造解析は未だあまり行われていないため、良質・大型の単結晶の合成が必要である。

3. 炭酸アパタイトの単結晶合成

水酸アパタイトの場合、その単結晶の合成は主に水熱条件下で行われる。結晶の育成のために必要な高温の下では、水の揮発性のため、高圧条件が不可欠である。Eyselら²⁾は水酸化カルシウムをフラックスとして用いた水熱条件下での水酸アパタイト単結晶の合成を行い、この際に原料中に炭酸カルシウムを加えることによって、結晶中に炭酸基を含有せしめている。彼らは結晶の析出点付近で温度を振動させることで結晶の再融と再析出を繰り返させ、径500 μm 、長さ8mm程度の単結晶の合成に成功した。この際の炭酸基の位置はB型のサイトのみであり、その量は0.7%であった。Royら³⁾はこの結果に加えて、さらにいくつかの異なった条件下で炭酸基含有水酸アパタイト単結晶の合成を試みている。しかし、その後現在にいたるまで炭酸アパタイトの単結晶育成に関する研究はあまり盛んには行われていないようである。特に炭酸基のサイトおよび量を制御する方法については不明な点が多い。A型およびB型の典型的な炭酸アパタイト単結晶の合成に成功すれば、単結晶X線回析による構造解析が可能になるので、炭酸基の正確な位置を明らかにすることができる。

水熱条件下で単結晶合成を行うとAサイトの大部分が水酸基で占められてしまう。本研究では炭酸基を可能な限り大量に構造中に含有させたアパタイトを合成するために、炭酸カルシウムをフラックスとして系から極力水を排除して実験を行うことにした。

4. 実験

市販の高純度炭酸カルシウム (99.99%以上) をリン酸と反応させてブルシャイト ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を作り、さらに空气中で800°Cに2時間保持して、 β -ピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) を作製した。これに炭酸カルシウムを等モル加えて空气中1300°Cで1時間保持して α -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を得た。炭酸カルシウムと α -TCPの混合粉末を

表1 実験条件

No. ^s	Starting mixture (TCP wt%)	Max temp. (°C)	Pressure (MPa)	Time at max temp. (hours)	Temp. change rate
1	60	1300	190	80	—
2	60	1300	65	60	—
3	60	1300	55	70	—
4	30	1400	55	12	—
5	50	1400	55	1	Oscillated 11 cycles +10K/min (1200→1300°C) -1K/min (1300→1200°C)
6	60	1300	55	18	-1K/min (1300→1100°C)
7	60	1500	50	1	-2K/hour (1500→1400°C) -4K/hour (1400→1100°C)

良く乾燥して、白金チューブ（径10mm、長さ50mm）に封入し、Arガス圧力下で単結晶合成を行った。表1に実験条件を示す。圧力は温度変化に伴って上下するため精密に制御することが出来なかった。

大型単結晶の育成のため、表1中の実験No.5では試料を1400°Cで1時間保持した後、1200°Cと1300°Cの間で温度を振動させた。温度変化速度は10K/分（1200°C→1300°C）および1K/分（1300°C→1200°C）とした。また実験No.6とNo.7では徐冷によって結晶の大型化を図った。No.6の冷却速度は1K/分、No.7では2K/時（1500°C→1400°C）および4K/時（1400°C→1100°C）とした。高温処理後はヒーターの電源を切って自然冷却した。この際の試料の温度降下速度は約30K/分であった。

回収した反応済み試料を白金チューブから取り出し、EDTA-Na₂水溶液に浸漬することによって余分の炭酸カルシウムを溶解除去した。

5. 結果と考察

CaCO₃-TCP系の相図はEitel⁴⁾によって図1のように与えられているが、この相図の中にはアパタイト相は存在せず、かわりにスポジオサイト相(Ca₄CO₃(PO₄)₂)が記載されている。本研究で得られた結晶の粉末X線回折実験の結果は、水酸アパタイトに良く類似するものであった。Eitelの相図上のスポジオサイト相は少なくとも高压条件下では炭酸アパタイト相に相当すると考えられる。

カルシウム・リンの分析は電子線マイクロアナライザーで行った。また、試料を加熱分解して脱離した炭酸ガスの赤外吸収量を測定することにより炭酸基を定量分析した。その結果、Ca_{9.8}(PO₄)_{5.6}(CO₃)_{0.4}(CO₂)という組成式を得た。これはAサイトに6.5wt%、Bサイトに2.5wt%の炭酸基が含有されていることを意味する。表1に示した実験条件の違いによる組成上の差はほとんど生じなかった。

炭酸アパタイトの融点1339°Cでは、CaCO₃←→CaO+CO₂の分解反応における炭酸ガス分圧が約10MPaである。したがって結晶合成実験は10MPa以上の圧力下で行われなければならない。No.1、2、3の一連の実験は、

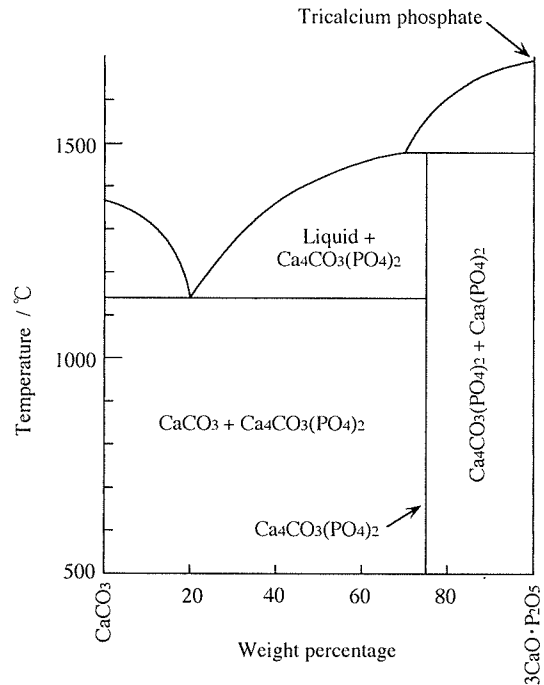


図1 CaCO₃-3CaO·P₂O₅系相図 (Eitel (1924)⁴⁾)

60wt%TCP-40wt%CaCO₃の組成を持つ系の融解温度が1300°Cになる圧力を決定するために行った。実験No.3はアパタイト単結晶を生じたが、No.1、2の試料は融解しなかった。したがって、この系の固相線が1300°C線と一致する圧力は55MPaと65MPaの間であり、それ以上の圧力下では1300°CにおいてCaCO₃はフラックスとしての働きをしないことになる。

図2に得られた単結晶の写真を示す。実験No.4で得られた結晶(図2a)は長さ約100μmの針状であり、すべての結晶が熔融状態からの急冷によって生じたものと考えられる。1400°Cにおいて、この試料が完全に融解していたことから、この組成での液相線の位置は55MPaの圧力下にもかかわらず図1のEitelの相図から大きく乖離してはいないことがわかる。

図2bは実験No.5で得られた比較的大きな結晶である。c軸方向に伸長した六角柱状結晶で、長さは1.1mmであった。図2c、2dはそれぞれNo.6およびNo.7の試料の切断研磨面である。No.6の結晶は長さ約50μmの短柱状だったが、No.7の結晶は径500μm以上、長さ5mm以上で、7回の実験中最大であった。しかし、No.7の結晶の多くは内部にクラックを生じており、自形を保った良質の大型単結晶を回収することは困難であった。

得られた単結晶はX線回折による構造解析用試料として十分な大きさを持つ。現在は4回回折計によるX線回折データを収集するとともに、炭酸基のサイト及び量を制御した良質・大型単結晶の合成を試みている。

参考文献

- 1) 青木秀希、加藤一男、セラミックス、10 [7] , 469, (1975).

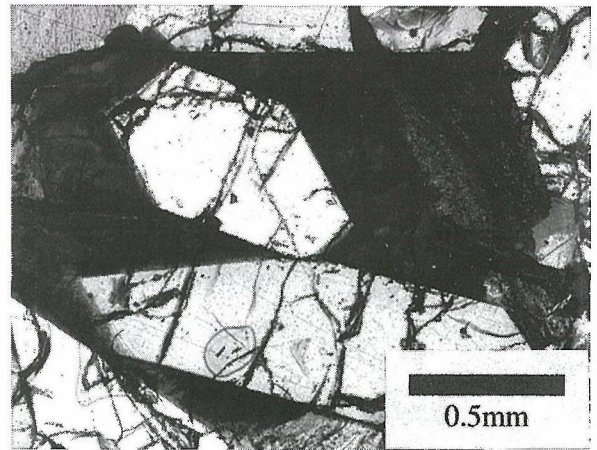
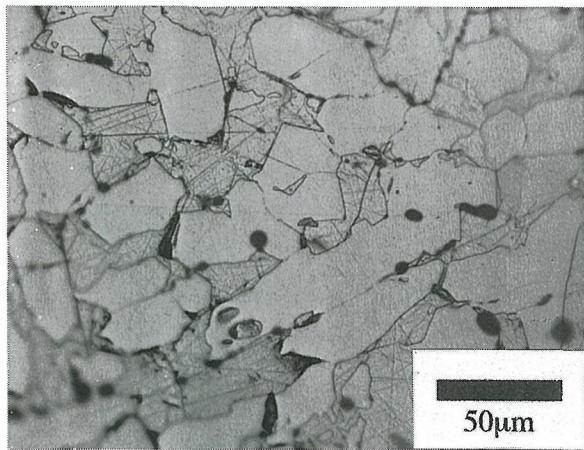
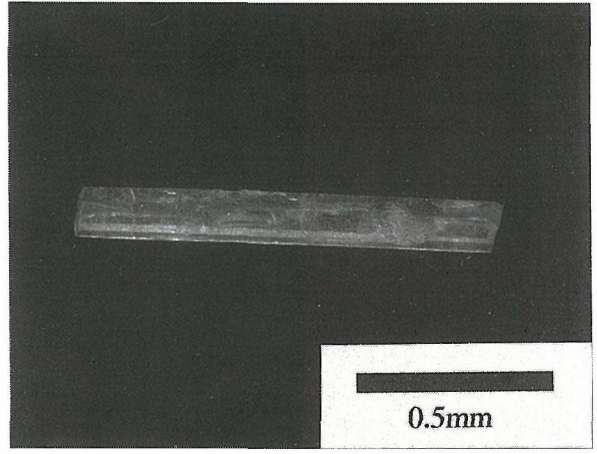
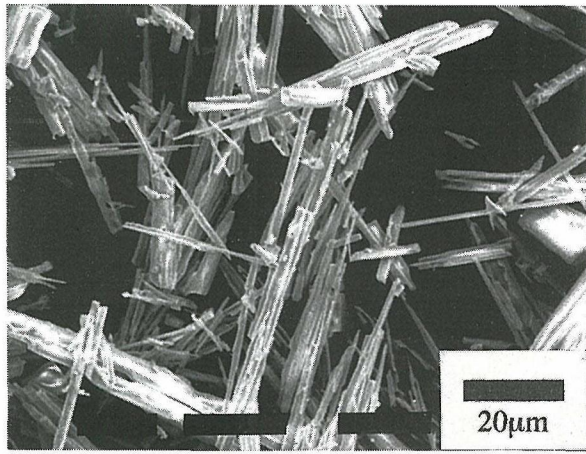


図2 炭酸カルシウムフラックスを用いて合成した炭酸アパタイト単結晶

- a : No. 4 1400°C保持 b : No. 5 温度振動 (1200°C~1300°C)
 c : No. 6 徐冷 (1 K/分 (1400°C→1100°C)) d : No. 7 徐冷 (2 K/分 (1500°C→1400°C))

- 2) W. Eiseel, D.M. Roy, *J. Cryst. Growth*, 20, 245 (1973).
 3) D.M. Roy, W. Eysel, D. Dinger, *Mat. Res.*

- Bull.* 9, 35 (1974).
 4) W. Eitel, *Schriften königsberg gelehrler Ges. Naturw. Kl.*, 1, 159 (1924).

スイス連邦工科大学 (ETH) チューリッヒ校を訪ねて



第13研究グループ
 総合研究官 北村 健二

スイス連邦工科大学 (ETH) はスイス連邦共和国唯一の連邦大学で、アインシュタインをはじめ多くのノーベル受賞者が教鞭をとってきたことでも有名である。スイスは観光立国であると同時に科学技術立国であり、人々のETHに対する期待と誇りを様々な優遇措置からも伺えることができる。

今回、このETHの物理学部に所属する量子エレクトロニクス研究所との個別重要国際共同研究は、事の発端より極めて順調な経過のもとに実現してきた。平成5年の

暮れ科学技術振興調整費によるFS調査で当該研究所のP.ギュンター教授率いる非線形光学研究室を訪れたときから始まった。P.ギュンター教授は非線形光学の分野では世界的に著名で、その研究室は量子エレクトロニクス研究所に所属する6研究室のなかでも特にアクティブに研究を行っている。ギュンター研究室は、教授の他、1助教授、世界各地から集まった15名ほどのポスドク、15-20名の博士過程の学生、5名の技術員等総勢約40名が、6チームに分かれ、無機・有機光学材料の合成、基

礎物性測定、それらの応用・デバイス開発まで幅広く活動している。この中で、M.ズゴニック博士がチームリーダーとしてまとめているフォトリフラクティブ効果とその応用に関する研究は、平成5年に始まった無機材研におけるフォトリフラクティブ結晶をテーマとした研究（第13研究グループ）と深く関わっている。FS調査はたった1日の訪問であったが、お互いの研究における問題点、共同研究による問題解決の可能性を議論した。幸いな事に、数ヶ月後、科学技術庁の短期招聘でズゴニック博士を無機材研に招くことができた。これにより、お互いの研究内容、利用しうる研究施設等を十分に理解し、共同研究の必要性を認めた。更に、幸いは続いた。翌平成6年に初めて日本-スイス二国間科学技術協力に関する課題提案の募集が行われ、無機材研はETHとの合意のもとで課題提案をした。このことから平成7年度の個別重要国際共同研究が実現するに至った。この間、ギュンター教授にも無機材研を訪問する機会があり、同時にスイス側でも国際共同研究プロジェクトの一つとして認められた。

フォトリフラクティブ (PR) 効果は、光照射によって物質内に電荷分布が生じ、屈折率が変化する現象でニオブ酸リチウム (略称: LN)、ニオブ酸カリウム (略称: KN) など多くの電気光学結晶に現われる。レーザー光を用いて、これらの単結晶内に屈折率の変化を恣意的に形成する事により、ホログラム記録、光増幅、位相共役鏡などの機能をもたせることができる。この機能は、光情報処理や光コンピューティングといった分野での応用に期待されている。PR効果が結晶中に現われる機構には、光吸収によるキャリアの生成、結晶中でのキャリアの移動、キャリアとイオンの再結合といった複雑な素過程が含まれている。したがって材料の特性は、結晶中の欠陥の種類や密度、さらに複数の欠陥が形成する構造などに極めて左右され易い。単結晶を育成する際の融液組成や雰囲気、育成後の熱処理条件によって特性は大きく変化することになる。材料特性の選択幅を広げたり、新材料の開発には、これらの条件と特性の関係を明確にし、特性の計測においても測定手法を標準化することが大変重要となる。

共同研究では、お互いに相補的な研究を行うことで合意している。というのは、セラミックス材料の基礎的な研究をしている無機材研とETHのギュンター研究室とはまったく対照的な特徴をもっているからである。無機材研では融液からの単結晶育成、組成や結晶品質の評価、結晶構造解析を主とした欠陥構造解析に実績がある。これに対し、ETHでは非線形光学定数やPR効果の測定、現象の理論的解釈と応用に多くの業績があるが、組成の評価や結晶成長学に基づいた材料特性変化等にはあまり力を注がなかった。また無機材研では主としてLN、ETHで

はKNというように特性も応用も全く異なる材料を扱っている。このことから、無機材研では単結晶の基礎評価を、ETHではLNの光学評価を、研究者の交流を通じて行うこととした。

このような背景から、昨年11月、20種類近いLNの試料を携えてETHを訪ねた。これらの試料の測定にポスドクの研究者と博士過程の学生が担当するように準備してあった。3人で評価法の検討からはじめ、すべての試料を一通り測定するのに2週間以上かかった。彼らは測定における留意点、問題点、他の材料との相違点等を親切に教えてくれた。またこちらからは、育成を含めた準備段階におけるそれぞれの試料の違いを説明した。測定結果は両者にとって非常に興味深かった。また、こちらで進めていたKNの組成評価等では、彼らに予想外の結果を伝えることとなり、この相補的な共同研究が両者にとって実に有効的に遂行している。

順調に推移してきたこの共同研究も、ただお互いに必要であったから進んだわけではない。共同研究は両者における信頼関係が不可欠である。FS調査の際に、研究室の活気や誠意をもって対応してくれる姿勢に深く共鳴した事に、実はすべての源がある。この意味で、研究者の交流は研究の発展に不可欠であり、機会あるごとに多くの研究室を訪問する必要性を痛切に感じている。11月のチューリッヒは日も短く、天候も不順で観光にはもっとも不適な時期である。仕事はほとんど地下の実験室で行われ、研究室からホテルに帰るときはいつも日はとうとう落ちていた。今回のスイス滞在は非常に暗い印象があるが、暖かな満足感を持って終える事が出来た。あらためて共同研究の実現を各段階でご尽力下さった関係各位に深く感謝いたします。*



左よりP.ギュンター教授、筆者、M.ズゴニック博士

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3496	RFプラズマを通過したセラミックス粉末の構造・組成変化	石垣 隆正	プラズマ応用技術研究会 (第II期)研究成果集—溶 射技術のブレイクスルーを めざして 1, 19-25, 1994.
3497	ソフト化学的物質合成と材料研究への展開	渡辺 遵	Inorganic Materials 1, 253, 59-68, 1994.
3498	A new oxycarbonate superconductor ($\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$) ($T_c=91\text{K}$) prepared at high pressure	川嶋 哲也・松井 良夫 室町 英治	Physica C 233, 143-148, 1994.
3499	Charge exchange in low-energy proton-surface scattering studied by discrete variational $X\alpha$ cluster calculations	左右田龍太郎・山本 一雄 B. Tilley・速水 渉 相沢 俊・石沢 芳夫	Physical Review B 50, 24, 18489-18496, 1994.
3500	Substitution of carbon in titanium carbide powder by thermal plasma treatment	石垣 隆正・守吉 佑介 渡辺 隆行・神沢 淳	Proceeding of Japan- U.S. Workshop on function fronts in advanced ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tukuba, Japan. 247-250, 1994.
3501	滑剤を添加したアルミナ粉体のサイクリックCIP成形	松尾陽太郎・北村 正 西村 聡之・安田 公一 林 剛	材料システム 13, 105-110, 1994.
3502	High-pressure structural study of barium to 90 GPa	竹村 謙一	Physical Review B 50, 24, 16238-16246, 1994.
3503	窒化ケイ素セラミックスの組織制御	三友 護	FC Report 12, 310-313, 1994.
3504	New opportunities in XAFS invest in the 1-2KeV	J. Wong・G.N. George I.J. Pickering・Z.U. Rek M. Rowen・田中 高穂 G.H. Via・B. De Vries D.E.W. Vaughan G.E. Brown, Jr	Solid State Communi- cations 92, 7, 559-562, 1994.
3505	Structural Analysis of orthorhombic hafnia by neutron powder diffraction	大高 理・山中 高光 久米 昭一・原 直樹 浅野 肇・泉 富士夫	Journal of the American Ceramic Society 78, 1 233-237, 1994.
3506	Preparation of ZnO thin films on sapphire substrates using an MBE technique	古賀 明宏・柴垣 茂樹 小林 和義・松井 良夫 田中 順三	Proceeding of Japan- U.S. Workshop on function fronts in advanced ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tukuba, Japan. 234-236, 1994.
3507	Chemical Bonding state and defect formation at grain boundaries in ZnO	田中 順三・菱田 俊一 羽田 肇	Proceeding of Japan- U.S. Workshop on function fronts in advanced ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tukuba, Japan. 103-106, 1994.
3508	Defect control on Ti-O film by MBE method using an oxygen radical source	小林 和義・川田幸広 藤本 正之・古賀 明宏 内山 豊司・田中 順三	Proceeding of Japan- U.S. Workshop on function fronts in advanced ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tukuba, Japan. 237-238, 1994.
3509	Electron structure of defects in diamond studied by a molecular orbital calculation method	大橋 直樹・福長 脩 田中 順三・磯谷 順一 足立 裕彦	Proceeding of Japan- U.S. Workshop on function fronts in advanced ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tukuba, Japan. 181-184, 1994.
3510	Electron spin resonance study of Ni(I) stabilized in nickel-substituted and nickel ion-exchanged synthetic hydroxyhectorites	山田 裕久・東 直人 L. Kevan	Journal of Physical Che- mistry 98, 13017-13021, 1994.

3511	High-resolution electron microscopy of homologous compounds InFeO_3 (ZnO) _m	内田 信也・板東 義雄 中村真佐樹・君塚 昇	Journal of Electron Microscopy 43, 146-150, 1994.
3512	Characterization of SiC-AlN-Fe ₂ Si composites prepared from allophane	浴永 直孝・守吉 佑介 石垣 隆正・小松正二郎	Proceeding of Japan-U.S. Workshop on function fronts in advanced ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tukuba, Japan. 220-226, 1994.
3513	Grain growth mechanism of β -sialon	M. A. Einarsrud・三友 護	Transaction of Materials Research society of Japan 14A, 837-840, 1994.
3514	Chemical analysis of Ti ₄₀ Ni ₄₀ Nb ₂₀ eutectic alloy by analytical electron Microscopy	音田 哲彦・M. Piao 板東 義雄・大塚 和弘	Transaction of Materials Research society of Japan 18B, 1089-1092, 1994.
3515	A calculation of diamond C(001)-2×1, 2×2 surfaces by the first-principles molecular dynamics	小林 一昭	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 255-258, 1994
3516	Exchange of hydrogen on diamond (111) surface with gas-phase deuterium	相沢 俊・安藤 寿浩 加茂 睦和・佐藤洋一郎	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 457-460, 1994.
3517	Oxidation of surfaces studied by FTIR, TPD and TPR spectroscopies	安藤 寿浩・山本 一雄 石井 紀彦・加茂 睦和 佐藤洋一郎	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 431-434, 1994.
3518	高分解能電子顕微鏡像の計算機シミュレーションの標準化—1— —マルチスライス法による回析振幅の計算—	石塚 和夫・遠藤 久満 桑野 範之・進藤 大輔 田中 信夫・堀内 繁雄	電子顕微鏡 29, 2, 141-143, 1994.
3519	Carbon phases quenched from shock-compressed fullerenes	関根 利守	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 577-579, 1994.
3520	Processing design for the fabrication of high-performance silicon nitride ceramics	三友 護・広崎 尚登	Transaction of Materials Research society of Japan 14A, 863-866, 1994.
3521	粒界の組成分布を探る—電子分光法と非平衡熱力学	田中 順三	セラミックス 29, 12, 1062-1063, 1994.
3522	High-pressure and high oxygen-pressure syntheses of oxide superconductors	室町 英治・川嶋 哲也 磯部 雅郎	Physica C 235-240, 987-988, 1994.
3523	Electron-diffraction channeling effect on defect formation in Si with <110> zone-axis incidence	竹田 精治・堀内 繁雄	Ultramicroscopy 56, 144-162, 1994.
3524	Neutron powder diffraction study of phase separation in La ₂ CuO _{4+δ} oxidized in KMnO ₄ solutions	泉 富士夫・羽田 肇 室町 英治・神山 崇	Physica C 235-240, 841-842, 1994.
3525	A new series of high-T _c superconductors AlSr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+3nk} (n=4, T _c =110K; n=5, T _c =83K) prepared at high pressure	磯部 雅郎・川嶋 哲也 小須田幸助・松井 良夫 室町 英治	Physica C 234, 120-126, 1994
3526	Oxygen diffusion in ion-implanted layer of Nb-doped SiTiO ₃	坂口 勲・羽田 肇 菱田 俊一・渡辺 明男 田中 順三	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 94, 411-416, 1994.
3527	Influence of induction plasma treatment on compositional modification of titanium carbide powders	石垣 隆正・守吉 佑介 渡辺 隆行・神沢 淳	Transaction of Materials Research society of Japan 14A, 653-656, 1994.
3528	New Oxyborate superconductor, BSr ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁ (T _c =110K) prepared at high pressure	室町 英治・松井 良夫 小須田幸助	Physica C 241, 137-141, 1994
3529	NaVS ₂ O ₆	大橋 晴夫・大沢 俊一 佐藤 晃	Acta Crystallographica C 50, 1652-1655, 1994.

3530	Molecular orbital calculation and auger electron spectroscopy of cubic boron nitrides	末次 寧・田中 順三 谷口 尚・田中 滋 小林 和義	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 541-544, 1994.
3531	Classification of the catalysts for diamond growth	神田 久生	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 507-512, 1994.
3532	Compositional inhomogeneity of diamond-grown Si substrates evaluated by auger electron spectroscopy	田中 滋・生駒 圭子 清田 英夫・田中 順三 加茂 睦和・佐藤洋一郎	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 481-484, 1994.
3533	Grain boundary phase analysis of silicon nitride by a newly developed 300Kv field-emission electron microscope	板東 義雄・末松 久幸 三友 護	Material Research Symposium Proceedings 346, 733-738, 1994.
3534	透過電子顕微鏡	板東 義雄	表面分析図鑑 10-11, 1994.
3535	アパタイトの分子軌道とAES	田中 順三・末次 寧 広田 和士・大橋 直樹 小林 和義	DV-X α 研究協会会報 7, 63-266, 1994.
3536	超高压力の魅力	竹村 謙一	省エネルギー 47, 22-24, 1995.
3537	Site-dependent study of the optical properties of Eu ³⁺ in pure and chlorine-doped fluorozirconate glasses	曾我 公平・宇尾 基弘 井上 博之・牧島 亮男 井上 悟	Journal of the American Ceramic Society 78, 1, 129-132, 1995.
3538	Neutralization and negative-ion formation by impact of low-energy H ⁺ on ionic compound surfaces	左右田 竜太郎・山本 一雄 速水 渉・B. Tilley 相沢 俊・石沢 芳夫	Surface Science 324, L349-L354, 1995.

メ モ

人事異動

小池 洋二 (管理部庶務課長補佐)

科学技術庁に出自

(原子力局政策課立地地域対策室原子力連絡調整官
(福井県担当))

(以上、平成8年1月16日付)

田中 英彦 (第3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長補佐 (研究所
担当) に併任

(以上、平成8年1月17日付)

武山 謙一 (管理部長)

原子力安全局原子力安全課安全調査管理官に配置換

増田 勝彦 (長官官房付)

管理部長に昇任

(以上、平成8年1月20日付)

阿羅 和紀

(海洋科学技術センター総務部総務課長代理)

管理部庶務課長補佐に採用

山本 昭二 (第11研究グループ主任研究官)

管理部企画課に併任

内田 吉茂 (第11研究グループ主任研究官)

管理部企画課の併任を解除

(以上、平成8年2月1日付)

外国人の来所

1. 来訪日 平成7年12月12日

来訪者名 米国大使館公使

Gerald John Whitman

2. 来訪日 平成7年12月15日

来訪者名 JICA研修員

中国 国家科学技術委員会

Mr. Jiang Xiao-ping他9名

3. 来訪日 平成8年1月9日

来訪者名 マレーシア工科大学

Mr. Feradah Hassan

4. 来訪日 平成8年1月30日

来訪者名 JICA研修員

中国 武漢工業大学

Mr. Jiang Hongzhou他9名

運営会議

2月22日、第131回運営会議が、

1) 平成8年度業務計画(案)について

2) 平成8年度予算について

3) 第3回先端材料国際シンポジウムの開催について
の議題で開催された。

一般公開のお知らせ

平成8年度科学技術週間行事として、当研究所では
4月17日(水)10:00~16:00に所内一般公開を行います。

当日は、超高压力発生装置、超高压電子顕微鏡その他
施設を公開します。

研究会

年月日	研究会名	題目
7.12.7	第1回構造解析コア研究会	超高压電子顕微鏡とその材料科学への応用
7.12.20	第9回焼結研究会	欠陥制御と化学機能への応用
8.1.26	第4回複合・接合状態研究会	Si-O結合の電子密度分布に関する幾つかの性質について
8.2.2	第4回ペロブスカイト研究会	合成及び構造可変量としての圧力
8.2.14	第5回複合・接合状態研究会	人工骨の生体活性
8.2.22	第46回高圧力研究会	・圧力パラメーターは材料科学にどのように寄与するか ・立法晶窒化ホウ素：魅惑的な材料
8.2.29	第12回耐熱材料研究会	サイアロンの熱処理に伴う α 、 β の相転移

海外出張

氏名	所属	期間	行先	用務
渡辺 昭輝	未知物質探索センター	7.12.2～7.12.9	シンガポール共和国	第10回固体イオニクス国際会議出席及び研究発表
和田 弘昭	第2研究グループ	7.12.2～7.12.9	シンガポール共和国	第10回固体イオニクス国際会議出席及び研究発表
小野田みづ子	第2研究グループ	7.12.2～7.12.9	シンガポール共和国	第10回固体イオニクス国際会議出席及び研究発表
丹所 正孝	第2研究グループ	7.12.2～7.12.9	シンガポール共和国	第10回固体イオニクス国際会議出席及び研究発表
石澤 芳夫	第12研究グループ	7.12.16～7.12.24	アメリカ合衆国	1995環太平洋国際化学会議出席及び研究発表
小松 優	第7研究グループ	7.12.16～7.12.24	アメリカ合衆国	1995環太平洋国際化学会議出席及び研究発表
小玉 博志	未知物質探索センター	7.12.16～7.12.24	アメリカ合衆国	1995環太平洋国際化学会議に出席し、最新の材料合成及びキャラクタリゼーションに関する情報を取得する
矢島 祥行	管理部研究支援室	7.12.16～7.12.24	アメリカ合衆国	1995環太平洋国際化学会議に出席し、化学分析技術の観点から情報収集を行う
木村 茂行	総括無機材質研究官	8.1.28～8.2.4	アメリカ合衆国	放射光施設視察及び光励起屈折性結晶のX線による評価に関する研究についての意見交換
北村 健二	第13研究グループ	8.1.31～8.2.10	アメリカ合衆国	LNを中心としたPR結晶育成における欠陥制御法の検討、及び画像記録素子特性評価法の修得並びにSBN等のファイバー状PR結晶育成・評価の現状調査

発行日 平成8年3月1日 第156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