

# 無機材研ニュース

第77号      昭和57年10月

## 超高電圧電子顕微鏡用強励磁電子レンズの開発

電子顕微鏡の使用目的は多種多彩であり、時代の要請にも強く影響される。しかし、より高い分解能で観察したいという人間の欲求は根源的なものであり、永遠に求められるものであろう。周知のように、近年の電顕の性能向上は著しく、1976年に当研究所に設置された超高電圧高分解能電子顕微鏡（H-1250型）によれば、1部の無機化合物結晶における個々の原子が直接観察できるようになってきた。この電顕を用いて、結晶内の各種の微細構造を原子レベルで解析し、各種材料の機能特性の解明に寄与してきた。

電顕の分解能を決めるのは電子光学的収差と機械的振動である。収差を小さくして、分解能を向上させるためには、電子レンズの励磁を強くすることが有効である。このような見地から、昭和56年度科学技術振興調整費の援助を受けて、強励磁電子レンズの開発を試みた。本稿ではこれに関して現在までに得られた結果を報告する。

電顕観察に際して、より広範なデータを得るためには、電顕内で試料を任意の方向へ傾斜することが必要である。このため試料傾斜用ゴニオメーターが電顕内に装着される。しかし、ゴニオメーターの装着は電子レンズの形状に拘束を加えることになるから、強励磁という観点からは不利な方向に働く。それ故に、強励磁の対物レンズを実現させるためには、傾斜角度は小さく留めることはがまんして、電子レンズの形状に無理をかけないようなゴニオメーターを設計しなければならない。

これらを考慮した上で、超高電圧高分解能電顕に、より強い励磁を可能にする新型のポールピースと、それに適合するトップエントリー型ゴニオメーターを組み込み、より高い分解能を達成することを試みた。

電顕の電子光学的分解能は次のように定義される。結像面における電子波の振巾を  $\Psi(\gamma)$  とすれば

$$\Psi(\gamma) = q(r) * \mathcal{F}[A(u) \exp(iX(u)) E_1(u) E_2(u)]$$

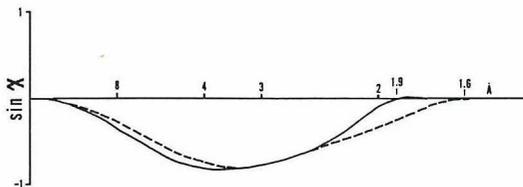


図1 位相コントラスト伝達関数。実線は従来の電子レンズ、破線は新しい電子レンズ。

### 目 次

超高電圧電子顕微鏡用強励磁 電子レンズの開発	1
収束電子線回折法による空 間群の決定	4
パリスター	7
ダイヤモンド多重双晶粒子 のTEM-ELSによる観察	11
帰朝報告	14
研究発表会の開催	9

ここで、\*はコンボリューションを、 $\mathcal{F}$ はフーリエ変換を表わす。 $\gamma$ は2次元位置ベクトル、 $u$ は逆格子ベクトル、 $q(\gamma)$ は位相物体の透過関数であり、 $q(\gamma) = \exp(i\sigma\varphi(\gamma))$ 、 $\sigma = \pi/\lambda V$ 、 $\lambda$ は電子線の波長、 $V$ は加速電圧、 $\varphi(\gamma)$ は結晶ポテンシャルの入射電子線方向への投影、 $A(u)$ は絞り関数である。

$$\begin{aligned} X(u) &= 0.5\pi C_S \lambda^3 u^4 - \pi \varepsilon \lambda u^2 \\ E_1(u) &= \exp[-\pi^2 q_0^2 (C_S \lambda^3 u^3 - \varepsilon \lambda u)^2] \\ E_2(u) &= \exp[-0.5\pi^2 \Delta^2 \lambda^2 u^4] \end{aligned} \quad (1)$$

$X(u)$ は収差関数と呼ばれる。 $C_S$ は対物レンズの球面収差係数、 $\varepsilon$ はdefocus量、 $E_1(u)$ および $E_2(u)$ は照射角および色収差による減衰因子(envelope関数と呼ばれる)、 $q_0$ は電子線源の大きさを $q_0 = \alpha/\lambda$ 、 $\alpha$ は照射角、 $\Delta$ は電子線のもつ運動エネルギーのばらつきおよびレンズ電流の不安定性によるフォーカスのふらつきの平均値であり

$$\Delta = C_C [(\Delta V/V)^2 + (2\Delta I/I)^2]^{1/2} \quad (2)$$

で表わされる。 $C_C$ は対物レンズの色収差係数。結晶構造像の観察に際しての分解能 $d$ は

$$\sin X(u) \cdot E_1(u) \cdot E_2(u) = B \quad (B = 0.1 \sim 0.01)$$

を満足する $u (= 1/d)$ によって定義される。第1近似としては $\sin X(u) < -0.8$ ができるだけ広い範囲にわたって成立するように $\varepsilon$ の値をとった時(Scherzer条件)の $\sin X(u) = 0$ で決まる $u$ の最大値に対応し、次式で与えられる。

$$d = 1/u = 0.65 C_S^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (3)$$

これらの式から、 $C_S$ 、 $C_C$ 、 $\Delta$ 、 $\alpha$ の値の減少と共に分解能が向上することが判る。このうち、 $C_S$ お

よび $C_C$ の値はある範囲内で対物レンズの励磁の増大に伴い減少する。励磁の強さはレンズ電流値 $I$ 、コイルの巻数 $N$ のみならず、ポールピースの形状に依存する。

より強い励磁を実現するために製作された対物レンズのポールピースの上極の孔径は7.0mm $\phi$ 、下極の孔径は3.0mm $\phi$ 、極間距離は12.0mmである。これは従来のも(上極孔径15.0mm $\phi$ 、下極孔径4.0mm $\phi$ 、極間距離12.0mm)に較べて上極孔径が約半分になっている。加速電圧1MVでの $IN/\sqrt{V}$ の値は約17である。

ゴニオメーターは外部からの振動に対して比較的安定なトップエントリー方式を採用した。傾斜は直交2軸方式で角度範囲は全方位に10°(従来のは35°)である。トレーガーの先端の径は約5.6mmであり、用いるメッシュの直径は2.3mm $\phi$ である。

上記のゴニオメーターを電子レンズに組合せて装着した上で、まづ、球面収差係数 $C_S$ の値を測定した。その手順は次のようである。(イ)カーボン膜穴を軸上照明下で $\varepsilon = 0$ にて撮影する。(ロ)斜め照明(傾斜角 $\beta$ )下で(イ)と同じ場所を同一フィルム上に撮影する。(ハ)(イ)と(ロ)における像の間隔 $D$ は

$$D = C_S \lambda^3 u^3 - \varepsilon \lambda u$$

で与えられる。 $\varepsilon = 0$ では

$$D = C_S \lambda^3 u^3$$

であるから

$$C_S = D/\lambda^3 u^3 = D/\beta^3$$

この式に実際の測定値を代入して、 $C_S \approx 5\text{mm}^3$ が得ら

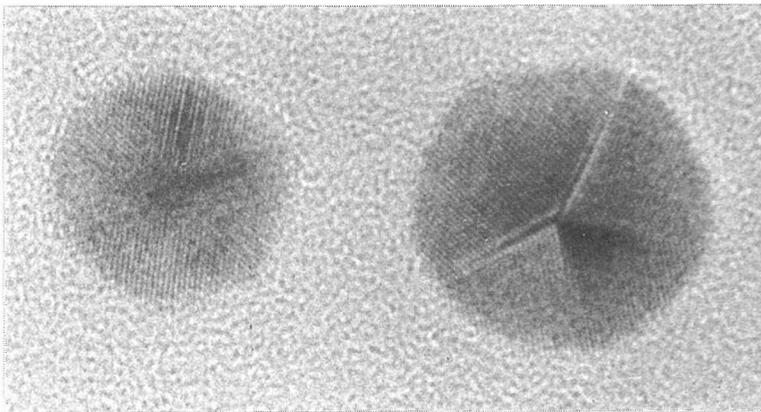


図2 金の微粒子。従来の電子レンズにより撮影。2.35Åの格子縞が見える。

れた。

次に、色収差係数  $C_C$  を次のようにして測定した。  
(イ)標準状態において  $\varepsilon = 0$  でカーボン膜穴を測定する。  
(ロ)トレーガーを操作して試料の高さを  $h$  だけ変える。  
(ハ)同じ視野を見ながら  $\varepsilon = 0$  になる迄加速電圧を  $\Delta V$  だけ変える。  
(ニ) (2)式より  $h \approx C_C \cdot (\Delta V / V)$  であるから

$$C_C \approx h(V / \Delta V)$$

この式に実験値を代入して、 $C_C \approx 4.5 \text{mm}$  が得られた。

新しい電子レンズにおける  $C_S$  の値は従来のものに較べて約半分の大きさである。一方、 $C_C$  の値は従来のものとほとんど変わらない。 $C_S$  値の減少に伴い、(3)式から求まる分解能は  $d = 1.8 \text{\AA}$  となる。また、(1)式において  $E_1(u) = 0.1$  に対応する  $d$  の値も  $1.8 \text{\AA}$  から  $1.5 \text{\AA}$  へと減少する。このような分解能の向上をより定量的に議論するために、 $\Delta$  および  $\alpha$  の値は不変 ( $\Delta = 200 \text{\AA}$ ,  $\alpha = 8 \times 10^{-4} \text{rad}$ ) と仮定して、実効伝達関数 ( $= \sin X \cdot E_1 \cdot E_2$ ) の空間周波数への依存性を調べた(図1)。図中、実線が従来の電子レンズ、破線が新しい電子レンズに対するものである。両者の差は特に  $d = 2.3 \text{\AA}$  以上の周波数領域で明らかである。図1より求まる分解能は前者で  $1.9 \text{\AA}$ 、後者で  $1.6 \text{\AA}$  である。

電顕の分解能は、以上の電子光学的分解能の他に、

外部振動や試料ドリフトによっても影響される。外部振動をより少なくするための対策の1つとして、真空用油回転ポンプにカバーをかけて、鏡体からの音波による振動を除去するようにした。

高分解能観察に先だって、電顕の状態を把握するために、通常、金蒸着微粒子(多重双晶粒子)を撮影する。多重双晶粒子ではいくつかの(111)面(面間隔  $2.35 \text{\AA}$ ) が同時に回折条件を満足することが判っており、電顕の状態が良ければ、 $2.35 \text{\AA}$  の格子縞が必ず解像されるからである。図2は従来の電子レンズで撮影したものである。隣接する2ヶの粒子のうち、右側の粒子は正10面体をしている。左側の粒子からも、 $2.35 \text{\AA}$  の格子縞が見えているが、何面体であるかは不明である。

図3は新しい電子レンズで撮影した多重双晶粒子である。粒子の中心部の比較的厚い部分からも(111)面の格子縞が明瞭に見える。このために本粒子は正20面体であると断定できる。又、矢印部では格子縞が乱れている。これはおそらく双晶粒子の成長の際に導入されたミスフィットを緩和するための転位であろう。格子縞は局部的にはあるが交叉しており、図3の像質は、図2のそれに較べて改良されている。像質の改善はより多くの電子波が結像に寄与することによる。

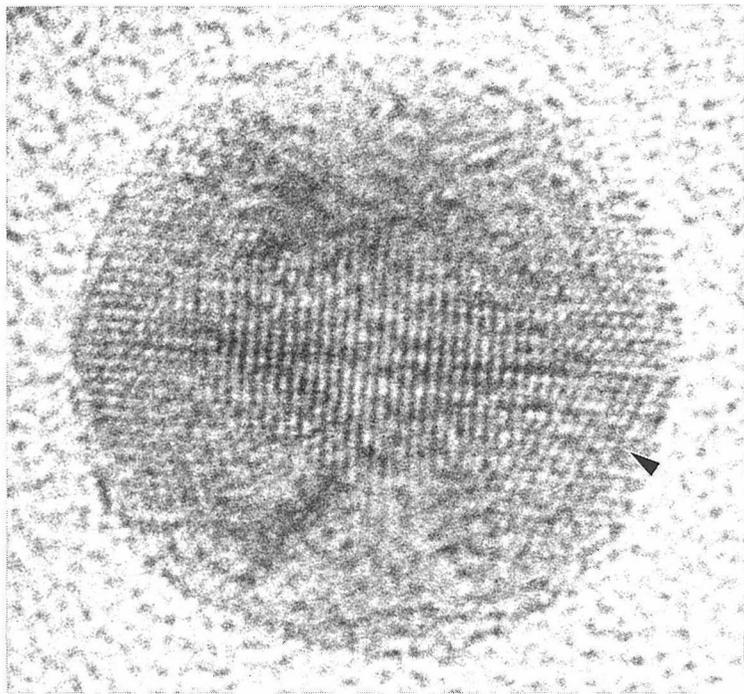


図3 金の微粒子。新しい電子レンズにより撮影。

# 収束電子線回折法による空間群の決定

収束電子線回折法 (Convergent Beam Electron Diffraction, 以下 CBED と略す) とは, 入射電子線のひらき角が  $10^{-1}$  から,  $10^{-3}$  ラジアン の円錐状の電子プローブを数百 Å の径にまで細く収束させて, 平行平板な結晶試料に照射する事によって電子回折図形を観察する方法である。この方法により得られる電子回折図形は, 通常の平行入射電子線回折法によって現われる点状の回折図形とは異なり, 入射電子線のひらき角の大きさに対応して回折斑点が disk 状に広がって観察される (図 1)。回折 disk 内の各点での強度の違いは, 電子線の入射方向がわずかに変化する為の回折条件の違いによって生じるものであり, 各 disk 内の強度分布はまさしく結晶の対称性を現わしているものである。Buxton (1976年) らは, CBED パターンに現われる対称性を電子の相反定理を用いて説明し, 新たに回折群 (diffraction group) の概念を導入して, 結晶点群との対応関係を図式的に明らかにした。31種類の回折群は32種類の結晶点群のいずれかと対応しており, CBED パターンの観察から回折群を見出すことによって, 結晶の点群, さらには空間群を決定することができるわけである。

CBED 法の特長は電子回折の動力学的 (dynamical) な散乱効果を活用している点にある。X 線回折法で

は運動学的 (kinematical) な散乱によっているので, 常にフリーデルの法則, 即ち  $I(hk\ell) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$  が成立し, X 線の散乱強度からは結晶の対称中心の有無を判定することは不可能である。従って, X 線の異常分散を調べるとか, あるいはパイロ電気, 圧電気, 旋光能, 左右像などの物理的な性質を測定してはじめて, 対称中心の判定ができるわけである。しかしながら, CBED パターンには動力学的な回折効果が現われているので, 対称中心のない結晶ではフリーデル則の背反 (break down), 即ち  $(hk\ell)$  と  $(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$  反射強度の非対称を直接に観察する事ができる。このように, CBED 法は対称中心の判定をもとにして結晶の点群, 空間群を導く事ができる特長がある。以下, CBED 法により明らかになった  $\beta$  型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の空間群について述べる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  は SiC やサイアロンとともに耐熱構造材料として注目されている物質である。 $\alpha$  型と  $\beta$  型の 2 つの多形が知られており,  $\alpha$  型の結晶構造は当所において既に解析されている (1975年)。一方, Wild (1972年) らは  $\beta$  型の構造を, 粉末 X 線回折法を用いて空間群  $P6_3/m$  を仮定して解析した。Grün (1979年) は単結晶 X 線回折法により, 空間群  $P6_3$  を基にして構造解析した。最近, Goodman (1980年) らは, CBED 法により  $\beta$  型の空間群を  $P6_3/m$  であると報

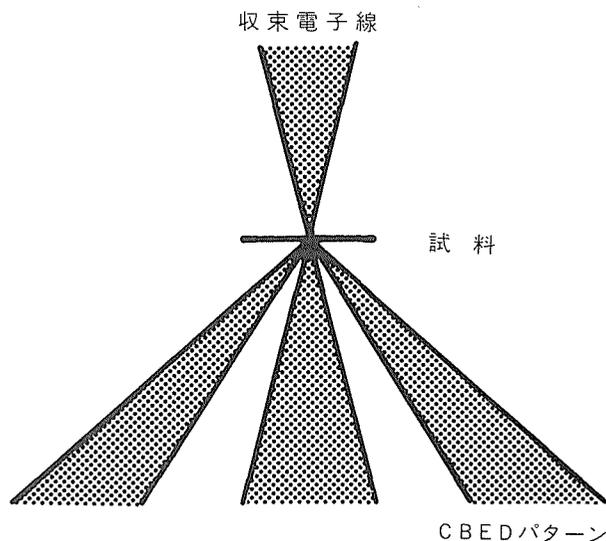


図 1 収束電子線回折法 (CBED) の原理図

告し、Wildらの結晶構造を支持した。かくのごとく、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の空間群及び結晶構造は現在もなお論争中である。

さて、図2に二つの空間群による結晶構造の違いを示す。 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の構造は、 $\text{SiN}_4$ 四面体の頂点共有からなり、各四面体はC軸に平行なchainを作るように連結している。図に四面体chainの一つを示す。三角形は $\text{SiN}_4$ 四面体を、黒丸はSi原子、白丸はN原子を表わす。(a)に示す $P6_3/m$ の空間群(対称中心有り)では、Si原子は $6h$ サイトを、二つの非等価なN原子はそれぞれ $6h$ と $2C$ サイトを占め、Si、N原子共にC軸に垂直な鏡面上に位置している(鏡面位置 $Z=1/4, 3/4$ )。一方、(b)図の $P6_3$ (対称中心無し)の空間群では、Si原子は $6C$ サイトに、N原子は $6C$ と $2b$ サイトを占める。 $6C$ サイトのSiとN原子は(a)図と同様の鏡面上に位置しているが、 $2b$ サイトのN原子は鏡面位置からC軸にわずかに変位している(変位量、約 $0.05\text{\AA}$ )。このように両者の構造モデルの違いは、N原子の一部がC軸方向にわずかに変位して鏡面対称を破っているかどうかであり、X線回折法では一般的に両者を区別するのは容易ではない。

次に、以下に示すCBEDパターンを解釈するには回折群を用いるのが便利である。表1に今問題にしている二つの空間群と回折群との関係を示す。回折群は結晶の晶帯軸により異なる。たとえば、結晶点群 $6/m$ の場合、 $[0001]$ 晶帯軸では回折群は $61_R$ 、 $[11\bar{2}0]$ 晶帯軸では回折群は $2_R m m_R$ となる。表中の回折群の対称要素記号の内で、 $1_R$ と $m_R$ は入射電子線に垂直な鏡面対称と2回軸をそれぞれ示し、 $2_R$ は

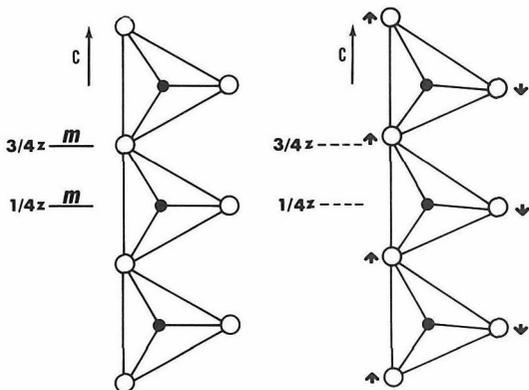


図2  $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の構造モデル、(a)空間群 $P6_3/m$ 、(b)空間群 $P6_3$ 。黒丸はSi、白丸はN原子を、三角形は $\text{SiN}_4$ 四面体を示す。

一回反転を表わす。又記号6と $m$ は入射電子線と平行な6回軸、鏡面の対称要素である。

図3に $[0001]$ 晶帯軸のCBEDパターンを示す。回折模様は美しい6回対称を示し、結晶が六方晶( $a=7.6\text{\AA}$ 、 $c=2.9\text{\AA}$ )である事を示唆する。回折群は $61_R$ か6のいずれかであるが、このパターンからだけでは両者の回折群は区別できない。

図4は $[11\bar{2}0]$ 晶帯軸のCBEDパターンを示す。(a)は薄い結晶、(b)は厚い結晶領域から得たものである。(a)に示す薄い結晶のCBEDパターンを見ると、(002)反射の回折disk強度分布は(00 $\bar{2}$ )のそれと相等しく(対称中心の存在を示している)、又wholeパターンの対称はC\*軸に垂直な鏡面を示している。即ち、回折群は $2_R m m_R$ である。従って、結晶点群は $6/m$ 、空間群は $P6_3/m$ と結論できる。しかしながら、(b)に示す厚い結晶のCBEDパターンを見ると、(002)反射の回折disk模様は(00 $\bar{2}$ )回折模様とは明らかに異っており(対称中心の欠如を示す)、wholeパターンにはC\*軸に垂直な鏡面対称が消失している。即ち、回折群は $m_R$ であり、結晶点群は6、空間群は $P6_3$ と結論される。

では何故、結晶の厚みにより見かけ上対称が変化して見えるのか、あるいは又どちらが真の対称を示

表1 空間群と回折群との関係

空間群	点群	晶帯軸	回折群	wholeパターン
$P6_3/m$	$6/m$	$[0001]$	$61_R$	6
		$[11\bar{2}0]$	$2_R m m_R$	$m$
$P6_3$	6	$[0001]$	6	6
		$[11\bar{2}0]$	$m_R$	1

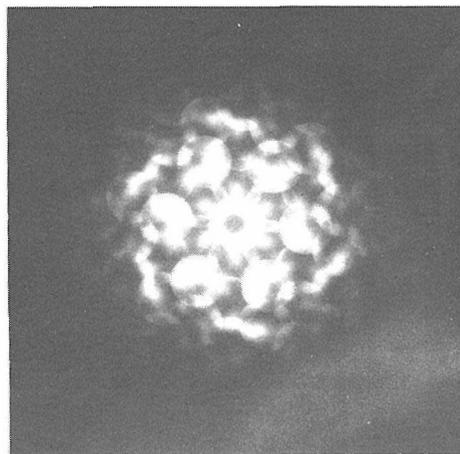


図3  $[0001]$ 晶帯軸のCBEDパターン。

しているのであろうか・・・この疑問はGrünの解析した構造(図2(b))を基にして、次の様に解答できる。即ち、薄い結晶領域での散乱は運動学的な過程が主であり、散乱強度はもっぱら重元素(この場合はSi原子)の寄与で決まってしまう。従って、薄い結晶のCBEDパターンは、Si原子の配列に対応した結晶ポテンシャルを近似的に反映し、見かけ上対称が上昇する結果となる。しかし、結晶が十分に厚くなると動学的な散乱が支配的となり、運動学的な散乱では検出不可能な強度(この場合はN原子の変位によるもの)も結晶厚みの増加と共に増大する。従って、厚い結晶のCBEDパターンはSiとN原子のポテンシャルを共に反映し、その結果真の空間群( $P6_3$ )を読みとることができるわけである。GoodmanらのCBED観察は薄い結晶領域において行った為、誤った結論を導いてしまったものと言えよう。

さて、図4の(001)や(00 $\bar{1}$ )反射の回折diskの中に黒いバンドが見られる。これは、GjønnnesとMoodieが指摘した動学的消滅に対応するものである。らせん軸や映進面があると、たとえば(00 $l$ )反射では $l = 2n + 1$ は禁制反射として、運動学的散乱では消滅して観測されない。しかし、電子回折では動学的散乱による多重回折の為に禁制反射が出現してしまうが、CBEDパターンではそれはdisk

内の黒いバンドとして他の反射と区別されうる。

このように、CBED法は動学的散乱を利用して、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ のような小さな非対称を含む結晶の空間群の決定に非常に有効である。

CBED実験上の大きなトラブルはコンタミネーション(試料汚染)である。CBEDでは電子プローブを約100Åφ径にまで細く絞って試料に照射する為、通常のTEM観察に比べコンタミネーションは2桁程大きくなる。最近の分析電子顕微鏡の真空は幾分か改善されているが、CBED観察には必ずしも十分とは言えない。当所に設置予定の200KV級分析電子顕微鏡(昭和58年3月納入予定)は、鏡体の超高真空化を図る為に、新たにイオンポンプと軸流分子ポンプを真空排気システムに採用し、ハイドロカーボンの少ないドライな超高真空(試料室 $10^{-8}$ Torr)を実現し、コンタミネーションを極力押える事している。又、当所の分析電子顕微鏡の仕様の特長は、CBED観察の他に格子像観察(点分解能3Å以下)、X線元素分析や電子エネルギー損失分光の実験が同一ポールピースを用いた条件下で有機的に機能しうるので、微小な領域での化学組成と構造決定が同時に遂行できるような設計になっている。このような性能と機能を有する当所の分析電子顕微鏡は、200KV級分析電顕では世界で最高のもと言えよう。

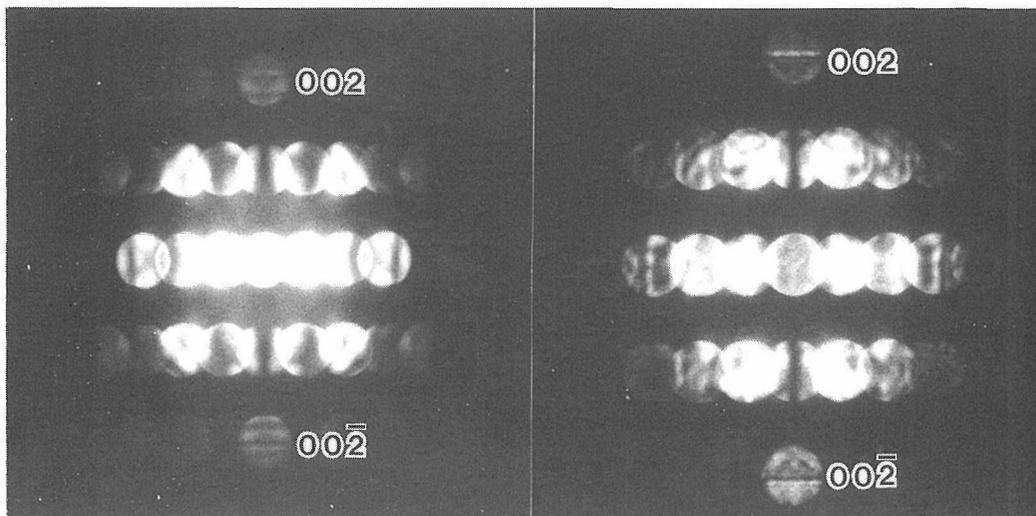


図4 [11 $\bar{2}$ 0]晶帯軸のCBEDパターン。(a)薄い結晶、(b)厚い結晶

# バリスター

ZnOは典型的なn型半導体酸化物として知られ、従来から伝導機構やその他の物性などが詳細に研究されている。そのため、データ相互間の比較検討が容易に出来て、基礎的研究のモデル物質として大変興味あるものである。ZnOに微量のBiやその他の不純物を添加した焼結体は、所謂バリスターといわれ、次式で示すような非直線性の電流(I)–電圧(V)特性を示す。

$$I = KV^\alpha$$

ここで、Kは定数、 $\alpha (> 1)$ は非直線係数である。すなわち、バリスターは低印加電圧で高抵抗、高印

加電圧で低抵抗であるから、外部から電気機器に高電圧のサージが侵入した時、それを吸収して機器を守るのである。これは電気回路の保護素子として極めて重要である。言うまでもなく、バリスターは、粒界の存在故に起因した現象である。

バリスターの伝導機構には種々のモデルが提案されている。粒界相の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 中に他の添加物が固溶して深いトラップ準位が形成され、そこに電子が完全に満されると電流が急に流れはじめるという空間電荷制限電流モデルが初期の過程で提案された。このモデルは $1\mu\text{m}$ 程度の厚い連続粒界相の存在を前提としたものであった。一方電顕(TEM)による観察から、析出相は粒子の三重点を除いては厚くはなく、 $100\text{Å}$ 前後の比較的薄いことが示されるようになり、粒界相と結晶相のバンドモデルの考察から、トンネル効果や二重ジョッキバリアーモデルなどが提案された。

しかしながら、最近では析出相の存在そのものに疑問が持たれるようになり、バリスターの粒界構造は？、粒界の不純物の偏析は？、それらとバリスター特性の関係は？、など明らかにすべき点が示唆されている。ここで示すTEM写真は、このような研究動向を踏まえて行なったZnO系バリスターの粒界の観察結果である。

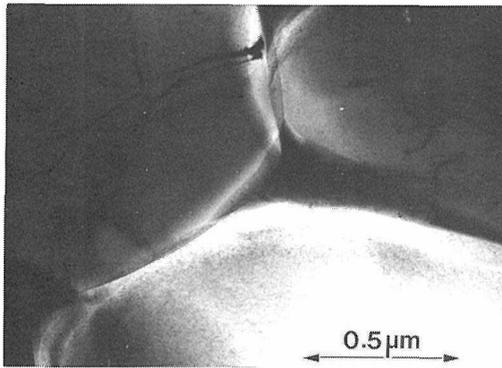


図1 典型的なZnOバリスターの組織

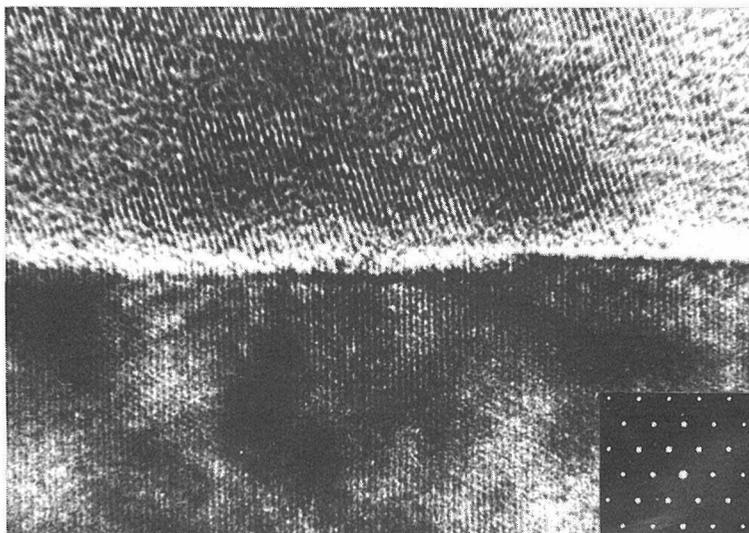


図2 0.5モル%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含むZnOバリスター( $\alpha = 6$ )の粒界の高分解写真

図1には、5成分の不純物を含むZnO系バリスターの組織を示した。写真から分るように、粒子の3重点には、不純物が析出しているが、2粒子間の粒界には析出物は観察されない。このように何の析出物も観察されない粒界が、実は、バリスターの発現に関与している部分であり、我々の高分解TEM観察の主たる興味のある場所である。

図2には、 $\alpha = 6$ のZnO-0.5モル%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バリスターの粒界の写真を示した。回折図形を付した結晶粒子を〈0001〉方向から撮影したものである。試料が十分薄くないことやTEMによる試料損傷などのため、写真は必ずしも鮮明ではないが、注意深く観察すると、格子は粒界近傍まで整然としていることが分かる。析出物は全く観察されない。粒界近傍の乱れの相は、この写真で見ると、20Å以下で非常に薄い。すなわち、粒子の3重点をのぞいて、粒界には析出相はなく、格子の乱れた層も極めて薄いのである。

図3には、図2と同組成試料( $\alpha = 1$ )の粒界の写真を示した。図中に示した回折図形から分かるように、片側の結晶を〈1010〉方向から撮影したものである。粒界が入射電子線に非平行のため、となりの結晶が粒界で重なって撮影されている。写真の上側に見える幅の広いコントラストは、結晶の重なり起因するモアレ模様である。粒界の部分には、特筆すべき不純物の析出もジグザグ構造なども観察されず、格子はやはり粒界近傍まで整然としている。すなわち、バリスターであろうがなかろうが、TEMで見ると粒界構造に大きな差異は認められない。これらの結果は、粒界近傍の極めて薄い相がバリスター特性の発現に重要な役割を果していることを示唆している。

分析電顕(STEM)による両試料のBiの分析結果

もTEM観察のそれとほぼ同様であった。すなわち、両試料共に粒界近傍のごく狭い領域(50Å以下)にBiの偏析を示しているが、特性の差を裏付けるほど偏析量に差異はないのである。一方、我々は次のようなモデル実験を試みた。

半導体S<sub>R</sub>TiO<sub>3</sub>単結晶にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を800Åから3000Åの厚さに蒸着し、その上にS<sub>R</sub>TiO<sub>3</sub>単結晶をかさねて熱処理して固着させサンドイッチ構造のバリスターを調製しBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚さとバリスター特性の関係を調べたのである。この結果は、バリスター特性と厚さの間に全く相関性がないことを示している。すなわち、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚さが800Åでも3000Åでも同じようなバリスター特性がでるのである。この結果と先に述べたTEMやSTEMの観察結果とは相容れないようであるが、次のように考えると必ずしも矛盾はないのである。すなわち、バリスター特性の発現に寄与する重要な部分が、ごく僅かな界面の部分であるとすれば、粒界の析出相が厚かろうが薄かろうが無関係なのである。バリスター特性の経時変化の問題や製造条件による特性の微妙な変化などには、このごく薄い粒界部分の状態に関係しているように思われる。添加物不純物を全く含まないZnOバイクリスタルでも立派にバリスター特性が発現するというSeagerらの最近の報告は、ごく薄い粒界部分の性質、例えば粒界のダングリングボンドなどが極めて重要なことを示唆している。TEM写真で示したような20Å以下の粒界の状態(表面状態)の解明が、今後大変重要になると思われる。ここでの推論を推し進めればバリスターの調製には必ずしも焼結体である必要はなく、界面を含むものであればバリスター特性を発揮させることが可能であるし、事実バリスターになるのである。

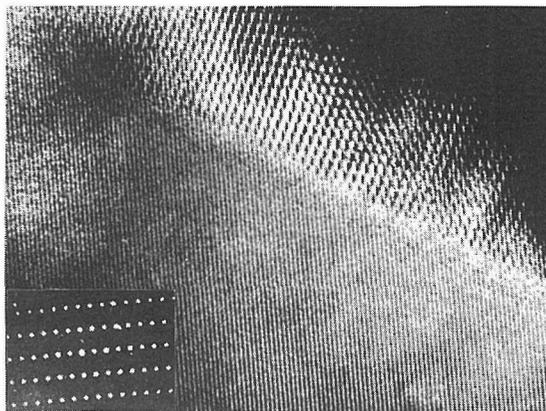


図3 0.5モル%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むZnO(オーミック,  $\alpha = 1$ )の粒界の高分解写真

# ダイヤモンド多重双晶粒子のTEM-EELSによる観察

気相法によるダイヤモンドの低压合成については、既に本ニュース74号に紹介されている。そこではシリコン基板上に成長した微粒子のSEM像と、ダイヤモンドの生成を証明するための反射電子回折・ラマン分光等のデータが示された。本稿では上記微粒子の内部構造等を調べるために、その後行われた透過電子顕微鏡 (TEM) 観察のデータを紹介する。

## 電子エネルギー損失分光 (ELS)

生成微粒子がダイヤモンドであることを証明する手法の1つとして試みた。ELSは試料を透過する電子線が構成原子の内殻電子 (K, L等) を励起す

ることによるエネルギー損失を測定するもので、内殻電子のエネルギー準位が元素に固有のため、これを元素分析に利用できる。ELSは特に炭素や窒素等の軽元素の検出効率に優れ、これをTEMと組み合わせることにより (TEM/EELS), 微小領域の軽元素分析が可能となることから、セラミックス材料の微構造を研究して行く上で、今後不可欠の装置である。更に最近の分光器の進歩により、電子状態や結合状態を反映したスペクトルの微細構造がTEM/EELSでも容易に観察され、例えばダイヤモンド中の炭素とグラファイト中の炭素がELSで明確に区別できるようになってきた。さて今回のELS測定は、200KV型透過電顕にセクター型エネルギーアナライザー (分解能3eV) をとり付けて行った。後に第2図以下に示す微粒子の1つ1つについて測定を行ったが、その結果を第1図に示す。(a)は生のデータで(b)はプラズマロスによるバックグラウンドを引いたものである。約290eVの位置に炭素のK-吸収端が観察された以外、他の元素は全く検出されず、

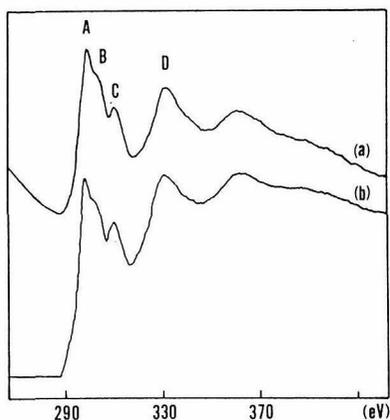
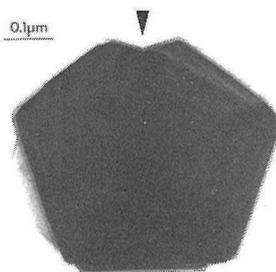
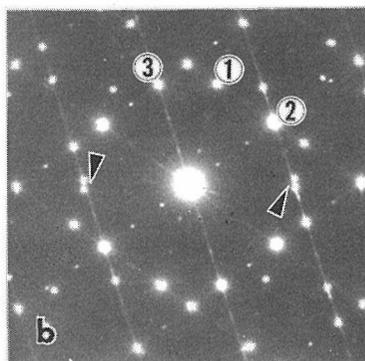


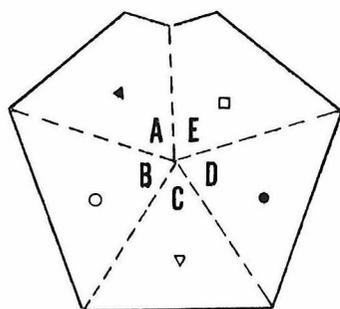
図1 気相法によるダイヤモンド微粒子のエネルギー損失スペクトル。(a)は生のデータ。(b)はバックグラウンド除去後。



a



b



c

図2 Type Iの10面体型多重双晶粒子の(a)TEM像,(b)電子回折像及び(c)模式図

微粒子が炭素のみより成ることがまず確認された。次にスペクトルの微細構造をみると、図中A~D等で示すように294, 299, 309, 330eV等のピークがみられ、天然ダイヤモンドについて既に報告されているEELSのプロファイルと完全に一致した。グラファイトや非晶質炭素ではK殻から $\pi^*$ バンドへの励起によるピークが284eV付近に見られるはずであるが、上記微粒子に対する我々の一連の測定では、常にダイヤモンドに特有のプロファイルが観察された。

### 多重双晶粒子 (MTP) のTEM観察

透過電顕によるダイヤモンド微粒子の構造研究上、最も興味あるのは、多重双晶粒子 (multiply-twinned particle = MTP) であろう。多重双晶粒子は1960年代に金を始めとする面心立方 (FCC) 金属の蒸着粒子やガス中蒸発粒子で見出されたもので、表面エネルギーの寄与の大きい微粒子において安定 (Wulff多面体より低エネルギー) 又は準安定 (八面体粒子

等よりは低エネルギー) に存在する。FCC金属のMTPは、5個の双晶単位による10面体型と20個の双晶単位による20面体型に大別される。

一方ダイヤモンド型構造の微粒子においてMTPが発見されたのは極く最近で、1979年に名大グループがガス中蒸発法によるGe微粒子中に10面体型MTPを見出したのが最初である。Siについては微粒子の研究は多いが、今のところMTPが見出されたとの報告はないようである。ダイヤモンド自体については、天然や人工のmmオーダーの結晶の中に星形の形状をもつ“回転双晶”が存在することが以前より知られていたが、微粒子におけるMTPの報告はこれまでになく、当所の気相法によるものが最初である。

さて、今回の透過電顕観察は、主として10面体型のMTPを対象としたが、これらは外形及び電子回折図形の特徴から次の2つのタイプに大別された。**(Type I)** この型の代表的な電顕像と対応する制限視野電子回折像を第2図(a)(b)に示す。(c)に模式的に示すように、本粒子はA~Eの5つの双晶

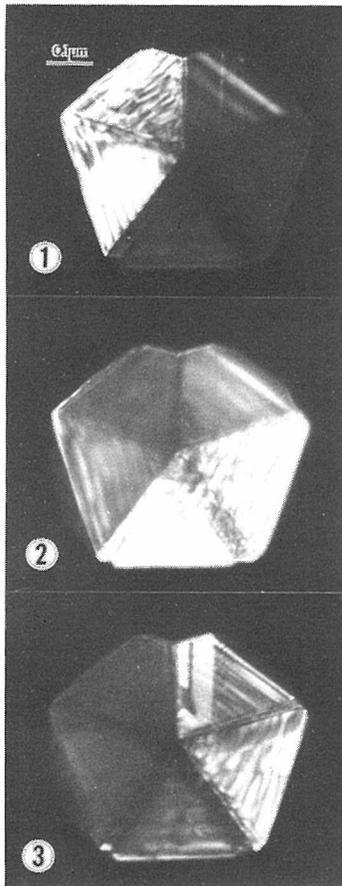


図3 第2図(b)の①~③の111スポットによる暗視野像

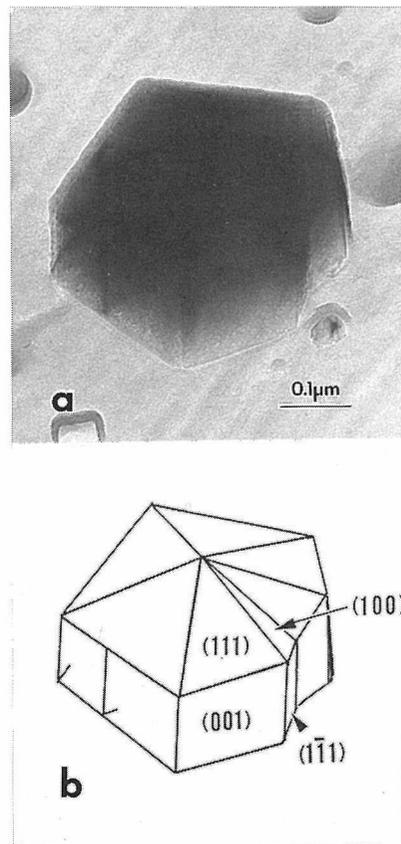


図4 Type Iの多重双晶粒子を約45°傾斜させた時の(a)TEM像と(b)その模式図。

単位より成っており、それらの共通の〔110〕軸に電子線を平行に入射させている。Type IのMTPの外形上の特徴は、5つの角の1つが矢印で示すように大きく切りとられていることであり、一方電子回折上の特徴は111回折点の一部(矢印)が分裂していることである。各双晶単位は理想的には4つの{111}面で囲まれた正四面体であるが、これらがA~Eと順次双晶をくり返すと最初のAと最後のEの間に7.5°のミスフィットを生ずる。FCC金属の場合には、5つの双晶単位が各々1.5°ずつ弾性変形することによりミスフィットがまかなわれている。一方第二図(b)の矢印に示した111スポットの分裂は、AとEの双晶境界に沿った(111)面が互いに平行ではなく、約5°傾いていることを示す。一方①~③等に示した他の111スポットは分裂しておらず、A E境界を除く4つの双晶境界に沿った(111)面はほぼ平行であることを示す。このようにType IのMTP

では、正四面体モデルから生ずる7.5°のミスフィットの内、5°が1つの境界(AE)に残留し、差分の2.5°は、各双晶単位の平均0.5°ずつの変形によりまかなわれていると考えられる。第3図には、上記のMTPからの暗視野像の一部を示す。これらは第2図(b)の①~③の各111スポットによるものであるが、例えば①はAとBの境界に沿った(111)面のブラッグ反射であり、従って暗視野像(第3図①)ではAとB2つの双晶単位のみが光っている。尚、暗視野像のコントラストは複雑であり、上記のミスフィットや格子変形に伴う欠陥構造や歪みの影響を強く受けていることを示す。

本粒子の外形上のもう一つの特徴は、側面がエッジ状ではなくカットされていることである。第2図(a)の状態から約45°傾けて撮影した電顕像とその模式図を第4図に示す。この図から側面は{100}面でカットされ、表面エネルギー的に10面体よりも安定とされている、D-Wulff-多面体の形状をなしていることが分る。ただし、ミスフィットの部分では側面に{111}、上面に{100}面が出ている。

**(Type II)** この型の典型的な電顕像と対応する電子回折像を第5図(a)(b)に示す。この場合の特徴は、外形及び電子回折の両者共、ほぼ5回対称を有していることである。特に111回折スポットの分裂はほとんど見られず、このことは、正四面体モデルにおける7.5°のミスフィットは5つの双晶単位で1.5°ずつほぼ均等にまかなわれていることを示す。このようにType IIのMTPはFCC金属のモデルに近い構造を有している。ただしFCC金属のモデルでは、各双晶単位は弾性変形するのみで、転位等の格子欠陥の導入はないとされているが、そのようなモデルに基く粒径の予測値と実測値は比較的良く一致する。一方同じモデルでダイヤモンド型構造のMTPの粒径の上限を予測すると、およそ800Åの程度となり、実測値数千Åとのギャップは大きい。このことは、ダイヤモンド型構造では、転位や積層不整等の格子欠陥が双晶単位の変形等による歪みエネルギーを低下させるために、MTPが比較的大きな粒径まで安定化されていることを示すと考えられる。

以上、10面体型の二種のMTPに限って紹介したが、今後は、双晶単位の内部に含まれる欠陥構造や双晶境界の界面構造等を原子レベルで解明することを目標に研究を進める予定である。

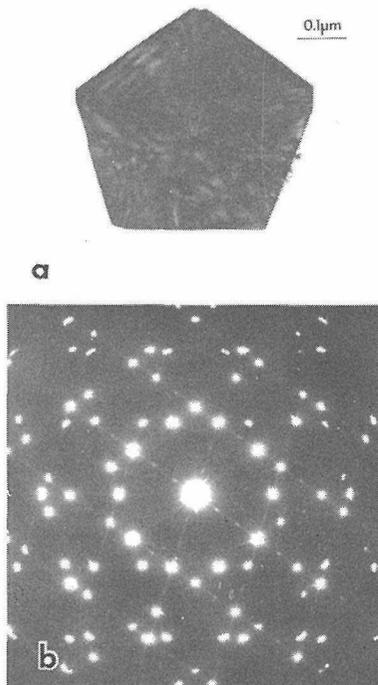


図5 Type IIの10面体型多重双晶粒子の  
(a)TEM像と(b)電子回折像

## ボルドー大学に滞在して

筆者は1981年6月23日より1982年6月26日まで、仏政府給費留学生としてボルドー大学固体化学研究所に留学する機会を得た。長いようで短かった1年を振り返ってフランスの研究所の実際と生活について報告してみたい。

ジロンド県の首都であるボルドーは、人口60万、フランス南西部アキテーヌ地方の文化産業の中心地であり、ガロンヌ河左岸に位置している。石造りの家々からなる町並みは、18世紀の建設と言われ、随所にみられる芸術的な彫像と共に、訪れる人に当時の町の繁栄と栄華の息を感じさせずにはおかない。ワインの生産地としても名高く、郊外には一面に葡萄畑が続きシャトーが点在している。町の中心部より4 km、バイヨンヌに向かう国道沿いのタランス地区にボルドー大学がある。広大な緑のキャンパスに囲れた大学は、Iの理工・法経系、IIの医学・薬学系、IIIの文学系の3大学より構成され、全学生数は4万人を越すとされる。この片隅に、CNRS（国立科学研究センター）固体化学研究所があり、5階建てのビルに有機化学、赤外ラマン、葡萄酒醸造学等の他の研究機関と同居、4つの階に渡っている。設立の歴史的由来は、1959年現所長であるP. Hagenmuller教授が11人の弟子を引きつれてレンヌ大学より赴任した時に始まると言われ、以来年々膨張、現在では固体化学部門ではフランス有数の規模に発展している。その組織的特色は、教育義務を有する大学側職員とCNRS研究者が共存し協力して基礎研究を推進していく制度にある。構成人員は大学側職員24名（教授8名、講師16名）CNRS研究者18名（うち教授クラス6名）技官29名、大学院生40名、外国人客員研究者20名の総勢約130名程である。外人の国籍は多種多様で世界10数ヶ国にも及ぶ。モロッコ等北アフリカの旧仏領関係者が最も多く、以下日本、ポーランド、ソ連、東欧、レバノン、ベトナム、韓国、英国、米国、スペインと続く。ここに一年の半分は世界を飛びまわって過ごすという所長の幅広い国際人としての活躍とコスモポリタンな研究環境を作りだそうという意図を窺い知ることができる。

滞在中著者は、大学講師であるLevasseur氏のもとで $B_2S_3-Li_2S-LiI$ 系の新しいガラス物質の合成とイオン伝導に関する研究に従事した。残念なことに、ボルドー着任当初は研究所の改装工事のため全く仕事をすることは不可能であった。夏のバカンスをは

さんで、3ヶ月に亘る空白の後、ようやくにして所属グループの部屋の移転と機器の整備が完了したのだった。この間、多くの学生に混って棚作りやペンキ塗り等の作業を手伝った。皆の努力の結果、破壊のため埃とちりに埋れた空き部屋が、30台にも及ぶ炉を合理的に配列した美的感覚にも優れた実験室へと変わったのが印象的であった。前述の研究では、試料が吸湿性で空气中で不安定であるため、終始アルゴンガス環流式のグローブボックス中での操作が必要とされた。X線粉末写真用試料の調整、ガラス試料の研磨、リチウム電極の作成等の作業のためである。所内には特殊な吸湿性物質を取扱う研究テーマが多い関係か、この種の装置が随所に散見され、固体化学の領域でこの研究所が果している伝統的役割とまた多くの研究成果の実績の一面を理解できるおもいがした。今までに経験したことない未知なる領域での仕事ではあったが、最終的成果として、 $B_2S_3-Li_2S-LiI$ 系でのガラス化領域を決定し、Solartron 1170装置を用いてイオン伝導度を測定しその温度並びに組成依存性に関する基礎データをまとめることができたのは幸いであった。

一年間の滞在であり語学力による制約も多く、とても十分にフランスの研究所の現状を理解しえたとはいえない。が、現体制は、実際の労働の主体が若手である大学院学生であり、担当教師ならびに研究者が彼等に適切な指導をほどこして研究を推進していく個人主義的な師弟関係に基礎を置く縦型制度にあるのを強く感じた。サービス部門ではX線関係が充実していて便利であった。実験上生成物質の判定が不可欠なため、X線粉末写真法による同定を試みたが、キャピラリーに封じた試料を定められた場所に提出しておくだけで、目的のフィルムが得られるこの方式は効率的であり非常に有難かった。通常の勤務時間は朝8時半から夕方6時迄で、遅くとも7時には完全に廊下に鍵がかけられた。更にまた正月からは政府通達により労働時間が週38時間へと短縮されたのだった。短時間でしかも能率的に仕事をされる様に訓練されているせいだろうか、全体的に大学院の学生達は勤勉であり実に良く仕事をしていた。最新式大型装置こそ無かったが、密接な人間関係に基いてあくまで実験を通じて基礎科学の進展をはかろうとする方式が妙に印象に残った。

最後に今回の渡仏にあたりお世話になった多くの方々に感謝し、厚く御礼申し上げます。

## 第5回最新焼結技術国際会議に出席して

6月14日～19日、イタリアのベニス近郊のリナーノ・サピアドロで開催された国際会議に出席し、研究発表と討論を行なった。会議後、西ドイツの航空宇宙研究所とマックス・プランク研究所を訪問し、講演と意見交換を行ない、29日帰国した。

会議は3年毎にイタリアで開催されている。今回のテーマは原料粉末についてであった。発表は天然原料（A部門）と人工原料（B部門）に分かれ、後者が約7割を占めた。発表で目立ったのは、

- (1) 複酸化物の焼結体を得るため、均一な原料粉末を合成すること。これは酸化物の原料を混合するのではなく、共沈法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法その他を用いる方法である。たとえばマックス・プランク研究所のクラウゼン博士等は  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  の共融物から各種の超急冷法を用いて均一な非晶質粒子を得る試みを行なっている。
- (2) 2次粒子の焼結および物性への影響の検討。たとえばロックウェル・インターナショナル社のランゲ博士は2次粒子のモデルで焼結との関連を調べた。またセラミックスの強度を支配する欠陥の生成プロセスをモデルとの対応で検討した。これは実際の焼結過程で起る現象を定量的、科学的に把握しようとするもので製造科学(Processing Science)と呼ばれる新しい方向である。
- (3) 非酸化物においては原料の合成法に関する発表はあまりなかった。スウェーデンの硅酸塩研究所では射出成形およびその粉末の分析等成形に関する一連の発表を行なった。

筆者は透光性 $\beta$ -サイアロンと原料と透光性との関連について発表した。アメリカでは熱膨張係数の低い透光性材料の要求があり、 $\beta$ -サイアロンも研究されているが、まだ成功していないとのことであった。

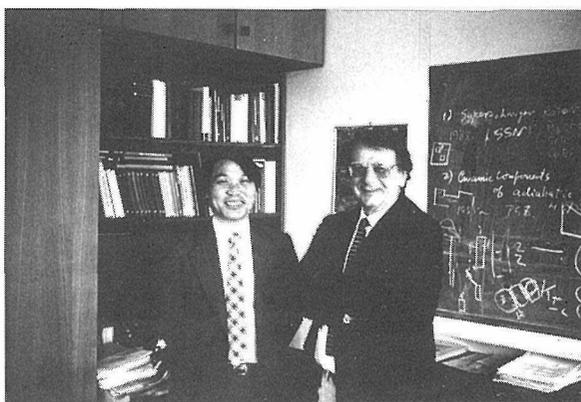
会議後、西ドイツのケルンにある航空宇宙研究所を訪問した。材料研究所長であるブク教授は西ドイツのセラミックス製ガスタービン開発計画の責任者でもある。研究所では反応焼結窒化けい素を中心に研究を進めている。原料および反応過程と微構造の関係を明らかとし、熱衝撃抵抗や熱伝導率などの物性を制御することを目的としている。また、従来の粉末評価法のみでは窒化けい素の焼結性は予測できないとし、微量部のオージェ分光で粉末の表面状態を調べ、焼結性に影響する隠れた因子の発見に努

めている。ここでは日本の高強度セラミックスの開発の現状について熱心な質問を受けた。特に大学や国立研究所での基礎的な研究と企業の応用研究の関連に興味をもち、特許を通じて橋渡しの役割をしている新技術開発事業団の活動は、これらのセラミックスの開発にとって重要であると、深い理解を示した。

シュツットガルトのマックス・プランク粉末冶金研究所ではペッツォー教授を中心としてセラミックスと金属の研究を進めている。セラミックス関係では $\text{ZrO}_2$ 粒子を分散させ相転移を利用して靱性強化セラミックスの研究で世界的に有名である。最近ではサイアロンの研究も再開している。特に焼結体の透過電子顕微鏡による観察により粒子の形と粒径分布および粒界のガラス相の量と分布の定量化に努めている。これは定量組織学の手法であり、機械的特性との関連について検討している。

非酸化物セラミックスは高温用機械材料への応用が課題である。現状では強度その他の物性の中が大きく、材料としての信頼性が低い。今後、焼結体の微構造を定量的に把握し、焼結条件および焼結体の物性との関連を明らかにすることが重要である。さらには焼結条件を制御して、要求する特性を持つ材料を得る手法を確立する必要がある。

今回の海外出張は科学技術庁の国際研究集会派遣によるものであり、一部は吉田科学技術財団の援助によった。関係各方面の方々には大変お世話になった。誌上をかり、深く感謝します。



マックス・プランク研究所のペッツォー教授とともに

# 外部発表

## ※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1131	Observation of the Transition from Uncollapsed to Collapsed Excited f-Wave Functions in $I^-$ , Xe and $Cs^+$ via the Giant Post-Collision-Interaction Auger Effect	青野 正和	Phys. Review Letters Vol.45 No.23 (1980)
1132	Angle-resolved Photoemission, Valence-band Dispersions $E(\vec{k})$ , and Electron and Hole Lifetimes for GaAs	青野 正和	Phys. Review B Vol.21, No.8 (1980)
1133	Experimental Band Dispersions $E(\vec{k})$ along Three Main Symmetry Lines of $LaB_6$ Using Angle-Resolved Photoemission from One Crystal Surface	青野 正和・田中 高穂	Solid State Commun. Vol.32, 271~274 (1979)
1134	Experimental Band Structure $E(\vec{k})$ of $V_3Si$ by Angle-Resolved Photoemission	青野 正和	Solid State Commun. Vol.39, 225~228 (1981)
1135	Oxygen Adsorption on the $LaB_6$ (100), (110) and (111) Surfaces	大島 忠平・青野 正和 田中 高穂	Surface Science 115 (1982) 48~60
1136	セラミックの電解質と白金の電極で構成酸素センサ	白崎 信一	センサ技術 Vol.2, No.6 (1982) 6月臨時増刊号
1137	$Si_3N_4$ , SiC 焼結体の高温クリープ	田中 英彦・猪股 吉三 下平高次郎	耐火物 34, No.4 (1982) 191~195
1138	Crystal Structure of $LiFeSnO_4$	渡辺 明男・山村 博 松井 良夫・守吉 佑介 白崎 信一	J. Materials Science Letters 1 (1982) 116~118
1139	焼結技術-非酸化物系	三友 護	ファインセラミックスの最新技術
1140	二つの SiC 結晶の接合	猪股 吉三	窯業協会誌 90 [5] 1982
1141	Structural Polytypism of Tin Disulfide: its Relationship to Environments of Formation	藤木 良規・石沢 芳夫	J. Crystal Growth 57 (1982) 273~279
1142	多色電解着色処理前後におけるアノード酸化皮膜の微細構造	和田 健二・松井 良夫 関川 喜三・下平高次郎	金属表面技術 Vol.33, No.5 (1982)
1143	The Crystal Structure of Synthetic Gugiaite, $Ca_2BeSi_2O_7$	大橋 晴夫	N. Jb. Miner. Abh. 143, 2, 210~222 (1982)
1144	ニオブ・タングステン酸化物におけるノック・オンの 1MV 高分解能電顕観察 - 不規則分布する酸素空孔の検出 -	堀内 繁雄・村松 国孝 松井 良夫・関川 喜三	材料科学 Vol.18, No.6
1145	The Phase Relations in the $Yb_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -MO Systems in Air at High Temperatures (M: Co, Ni, Cu, and Zn)	君塚 昇・高山 英治	J. Sol. Sta. Chem. 42, 22~27 (1982)
1146	Combination of Convergent-Beam Electron Diffraction and 1 MeV Structure Imaging in a Structure Determination of $Na_2Ti_9O_{19}$	板東 義雄	Acta. Cryst. A38, 211~214 (1982)
1147	Catalytic Behavior of Calcium Phosphates for Decompositions of 2-Propanol and Ethanol	門間 英毅	J. Catalysis (1982) Vol.75, No.1 200~203
1148	多孔質ガラスを用いる分離	牧島 亮男	化学工業 Vol.33, No.4

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1149	Ln <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Compounds [Ln: Lu, Yb, Tm, Ho, Er, Dy, Tb and Y]	君塚 昇・高山 英治 堀内 繁雄・山本 昭二 藤田 武敏	J. Sol. Sta. Chem. 42, 322~324 (1982)
1150	Control of Interface Shape by Using Heat Reservoir in FZ Growth with Infrared Radiation Convergence Type Heater	北村 健二・木村 茂行	J. Cryst. Growth Vol.57, No.3 (1982)
1151	Ion-exchange Equilibrium of Alkali Metal Ions between Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers and Aqueous Solutions	小松 優・藤木 良規 佐々木高義	分析科学 SECTION E Vol.31, (1982) E225~229
1152	アリゾナ州立大学における最近の電子顕微鏡学の研究	板東 義雄	表面科学 第3巻, 第2号 (1982)
1153	セラミックス粒界の追跡はどこまで可能か	板東 義雄	エレクトロニク・セラミックス '82 春号 新石器時代へのアプローチ特集
1154	Raman Scattering in Bi <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	関田 正實・石井 紀彦 宮沢 靖人	Phys. Stat. Sol. (b) 110, Kl. 41 (1982)
1155	α-サイアロン加圧焼結体の強度	田中 英彦・三友 護 堤 正幸	窯業協会誌 90, 7, (1982)
1156	Modulated Structure of Wustite (Fe <sub>1-x</sub> O) (Three-Dimensional Modulation)	山本 昭二	Acta. Cryst. B38, 1451~1456 (1982)
1157	Modulated Structure of CuAu II (One-Dimensional Modulation)	山本 昭二	Acta. Cryst. B38, 1446~1451
1158	Raman Studies of (Fe, V) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Solid Solution	石井 紀彦・和田 弘昭 野崎 浩司・川田 功	Sol. Sta. Commun. 42, 8, 605~608 (1982)
1159	無意識の意識化 —単結晶育成における重力効果の認識—	進藤 勇	FOP No.51, 7, 22~32 (1982)
1160	Structure and Lattice Vibrations of Mg-Al Spinel Solid Solution	石井 紀彦	Phys. Chem. Minerals 8, 64~68, (1982)

○ 論文別刷をご希望の場合は、管理部企画課まで、その旨葉書にてお申込み下さい。

### ※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Fe <sub>15</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>36</sub> の結晶構造	加藤 克夫・高山 英治 君塚 昇・羽田 肇 山村 博	日本鉱物学会	6月1日
二酸化スズを含むルチル型固溶体の合成と高分解能電子顕微鏡による観察	堀内 繁雄・菊地 武 内田 健二	日本鉱物学会	6月1日
鉱物学とニューセラミックスの接点 —結晶化学の立場からの考察—	井上善三郎	日本鉱物学会	6月1日
セラミックス粉体の開発と構造制御	白崎 信一	経営開発センター	6月1日
徐冷焼成法によるチタン酸カリウム繊維の育成	藤木 良規・堤 正幸	経営開発センター	6月2日
複合ビスマス酸化物の誘電異常	村松 国孝・島津 正司 堀内 繁雄	日本鉱物学会	6月3日
Microstructure of Translucent β-Sialon Ceramics	三友 護・守吉 佑介 鈴木仁一郎	Research Institute for Ceramics Technology	6月18日
The Characterization of α-Sialon Ceramics	三友 護	ドイツ航空宇宙研究所セミナー	6月21日
Oxidation Mechanism of Silicon Ceramics	長谷川安利	Symposium of Ceramic Powder	6月22日

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Oxidation Behaviour of Sialon Ceramics	長谷川安利	Powder Metallurgy Seminar Max Plank Institute	6月22日
Microstructures of Sintered Sialon	三友 護		6月23日
分離吸着機能をもつ多孔質ガラス SiCの粒界構造	牧島 亮男 猪股 吉三	高分子学会	6月28日
非酸化物の結焼とその応用	三友 護	日本金属学会, 研究 グループ年会 結晶粒界研究会	6月30日
ファインセラミックスの動向と将来	白崎 信一	早稲田大学鑄物研究 所研究会	7月15日
粉体セラミックスの製造; 構造制御, 特性評価	白崎 信一	日本計画研	7月15日
		ソフト技術経営技術 部	7月26日

★ M E M O ★

運 営 会 議

7月19日 第92回運営会議が「再編成研究グループの研究課題」の議題で開催された。

研 究 会

9月1日～2日 第14回高压合成研究会が「ダイヤモンドのモルフォロジー」の議題で開催された。

外国人の来訪

8月2日 中国機械工業部 龍 家忠総公司計画所長ほか7名の研究所訪問があり, 超高压力の研究, 超高電圧電子顕微鏡などを見学された。

受 賞

表彰者名	表彰協会名	表 彰 の 内 容	表彰年月日
田中 廣吉	日本溶射協会	溶射技術の発展向上に多大の貢献	昭和57年5月24日

8月25日 英国 J. S. Whitehead 公使ほか2名の研究所訪問があった。

9月8日 米国エネルギー省 R. J. Gottschall 氏が研究所を訪問し, エネルギー政策などについての活発な意見の交換があった。

9月9日 仏国 P. F. Gobin 研究産業省科学技術局材料課長ほか3名の研究所訪問があり, 焼結研究, 超高電圧電子顕微鏡などの見学をされた。

第10回研究発表会

第10回研究発表会の開催が決定された。  
(P 9～10参照)

発行日  
編集・発行

昭和57年10月1日 第77号

**科学技術庁 無機材質研究所**

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電話 0298-51-3351