

# 無機材研ニュース

第53号

昭和53年10月

## 炭素ラマンスペクトルの構造敏感性

ラマン分光法は赤外分光法と共に、結晶中のフォノンに関する情報を得る手段として、また有機化合物に関しては分子構造の決定や同定的手段として用いられているが、炭素についてはこれらとはやや趣を異にした面でのレーザーラマン分光法の応用が期待されている。

炭素のラマンスペクトルに関する研究の当初から、その構造敏感性は注目されていた点であり、最近ラマン分光法を炭素の特性づけの手段として利用する観点からの研究が急速に増えつつある。このような機運が高まりつつある背景には、種々の炭素の示す様々な特性が高次構造の差異に起因するものであるという考え方があり、従って高次構造を解明する方法あるいは間接的ではあっても、高次構造を端的に示すような特性づけの手段が、炭素材料の基礎、応用の両分野において古くから現在に至るまで強く求められているという事情がある。このような要請にこたえた比較的最近の例として電子顕微鏡による格子像観察があり、ガラス状炭素や黒鉛の層間化合物の構造解明などに重要な役割を果たしている。

炭素のラマンスペクトルが示す構造敏感性を端的に示す例として、特徴的なスペクトルを結晶性の良いものから順に図1に掲げた。この中で最も結晶性の良いと考えられるのは、3000℃あるいはそれより高温でホットプレスすることにより作られ、X線用モノクロメータ等に利用されている良質の人造黒鉛(CAPC)であり、この黒鉛の示すラマンスペクトルは、構造的乱れの極めて少ない場合の標準と考えてよいであろう。1580 cm<sup>-1</sup>にある最も強いバンドは層面内の二重縮退モード(E<sub>2g</sub>)によるものであり、約3250 cm<sup>-1</sup>にある弱いバンドはE<sub>2g</sub>モードの振動数のほぼ二倍に相当し、二次ラマン効果によるものとされている。

単結晶の示すスペクトルの帰属については、以上の二つのバンドについてなされているだけであるが、2450 cm<sup>-1</sup>

と2700 cm<sup>-1</sup>付近のバンドはいずれも、その振動数から一次のラマン線とは考え難く、二次ラマン効果によるものとみなされている。とするならば、その強度が一次のものと同程度であり異常に強いが、これは共鳴ラマン効果によるものと考えられる。共鳴ラマン効果は対象物質が光吸収をもつ波長域の励起光を用いたときに現われるもので、ラマン線の強度が異常に強くなったり、通常は不活性の高次のラマン線が観測されるようになるなどの現象が知られている。

図1の(2)に示したスペクトルは天然黒鉛のものであるが、(1)に比べ1360 cm<sup>-1</sup>に、弱いが明瞭なピークがあること、また~2700 cm<sup>-1</sup>のバンドの形がやや異なるなどの微妙な差異が認められる。一般に用いられている人造黒鉛材料では、更に1360 cm<sup>-1</sup>の強度が大きくなり、~2700 cm<sup>-1</sup>のピークは単結晶の場合と異なり、一本の対称なピークへと形を変える。

これらに比べ構造的な乱れの大きいガラス状炭素の場合には、1360 cm<sup>-1</sup>の強度が他のいずれのバンドよりも強くなり、全般的にピークの半価巾が著しく増大している。また~2950 cm<sup>-1</sup>に弱い新しいバンドが現われており、これは1360 cm<sup>-1</sup>のバンドと同様、単結晶では見られないものである。ここで用いた試料はフラン樹脂を原料とし、不活性雰囲気下1550℃で加熱処理して得たものであるが、ガラス状炭素として分類されるものでも、その原料や処理条件によって、ラマンスペクトルにはかなりの差異が見られる。最後に示したのは活性炭の一種であり、この場合には二次ラマンの領域にはほとんどピークは認められず、残った二つのピーク(1360, 1600 cm<sup>-1</sup>)も互いに重なり合うほど巾広になっている。極めて薄い蒸着膜やイオン衝撃を受けた黒鉛では、この二つのバンドが分離されず、1500~1600 cm<sup>-1</sup>にピークをもつ非対称な一つのバンドとして観測されることもある。

ここで示した、乱れた構造に関連するものと思われるバンドは $1360\text{cm}^{-1}$ と $\sim 2950\text{cm}^{-1}$ に現われるバンドであるが、特に後者についてはC—H伸縮振動の現われる領域であることから、同位元素 $^{13}\text{C}$ を用いて、C—H結合によるものではないことを確認した。これら以外に、黒鉛の摩砕などによって $1620\text{cm}^{-1}$ に新しいバンドが現われることも知られている。

レーザーラマン分光法で炭素のスペクトルの測定を行う上での注意あるいは特徴となる点は、(1)微小、微量試料の測定が可能である。これは無論炭素に限ったことではなく、励起光を小さなスポット ( $10\sim 100\mu\text{m}\phi$ ) にして照射できるためである。(2)光吸収が強いいため、シグナルの観測される深さは $1000\text{\AA}$ を越えないものと推定される。(3)シグナル強度が弱いため、測定域で蛍光を発するものの共存が大きな障害となること。(4)実証は得ていないが、測定部分の温度は透明体に比しかなり高くなることが考えられること、等であろう。(1)については、試料の組織が極めて粗い場合には充分注意する必要がある。

上記(2)の特色を生かした例として、透明基板上に析出した炭素膜の測定結果を図2に示した。一つは分光分析用黒鉛を加熱蒸発させてシリカガラス板上(室温)に炭素を析出させた試料であり、もう一方はベンゼン蒸気を $1300^\circ\text{C}$ に加熱したサファイヤ基板に接触させて炭素を析出させて得た膜で、いずれも厚さは約 $1\mu\text{m}$ である。測定は後方散乱(back scattering)法により、それぞれの試料について薄膜表面(図2, a)と裏側、つまり基板側(図2, b)からの二通り行った。図1の例と比較

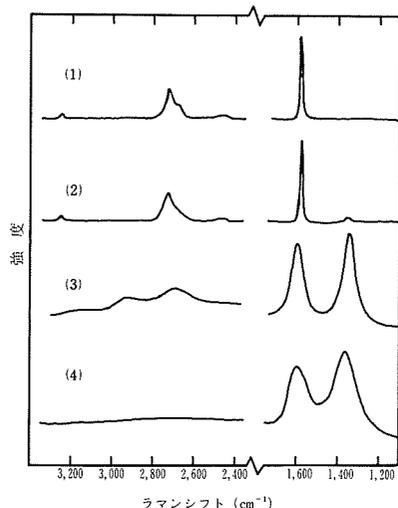


図1. ラマンスペクトルの結晶性による変化

- (1) 人工黒鉛単結晶(CAPC),
- (2) 天然黒鉛,
- (3) ガラス状炭素,
- (4) 活性炭。

して明らかのように、いずれも基板に接した部分の方が結晶性が低いものと結論される。またサファイヤを基板とした場合には、通常 $1580\sim 1600\text{cm}^{-1}$ にピークをもつバンドが、基板に接した部分では $1620\text{cm}^{-1}$ までシフトしている点が注目される。これは摩砕によって出現するバンドと同じ位置であるが、この場合のシフトは基板との相互作用に起因するように思われる。結論を得るには更に検討を要するが、このような測定法を通じて明らかにされる問題も少なくないであろう。

ラマンスペクトルと構造の関連を明らかにすることはこの分野における中心的課題であると同時に、ラマン分光法の特徴を生かした応用への道を開くためにも必要なことであるが、我々は現在データの集積と、これまでに得られた知識の範囲でラマン分光法をダイヤモンド合成の研究に生かすことを検討している。例えば黒鉛(炭素)→ダイヤモンドの直接変換の収率は、出発原料の構造に依存することが容易に予想されるが、最近衝撃圧力を利用した合成研究において、ガラス状炭素あるいはそれに類した炭素に高い収率を示すものが見出されている。

(無機材研ニュース48号, 1977)。このようにならかなり構造に乱れをもつ炭素の場合は、粉末X線回折法よりもラマン分光法の方が特性づけの手段として有用であるという知見を得ている。またダイヤモンドの焼結に関しても、焼結操作の際に微量の炭素が生成する場合、その検出と特性づけにも有効であることを示す予備的な結果を得ており、当面これらの方向での応用を主体とする計画である。

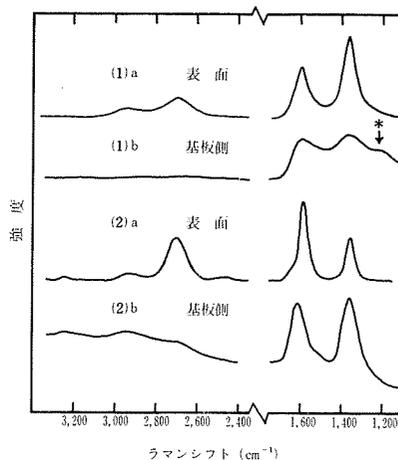


図2. 炭素薄膜のラマンスペクトル

- (1) シリカガラス基板上に蒸着した炭素膜(約 $1\mu\text{m}$ ),
  - (2) サファイヤ基板上に析出した熱分解炭素膜(約 $1\mu\text{m}$ ).
- いずれの場合も(a)は表面, (b)は基板側で観測されたスペクトルを示す。\*印の部分はシリカのシグナルと重なっている。

# ベータ型アルミナの電子線照射による構造変化

1966年のScienc誌にフォードモーター社の1頁の広告が掲載されたが、それは $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ )が極めて高いイオン伝導性を有し、それを利用した新しい大出力二次電池開発への道が開かれたことをうたったものであった。従来レンガ材料に過ぎなかった $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ はこうして、一躍材料分野で最も注目される物質の一つとなり、その実用化を目指す研究が主として電気、自動車関係会社でなされると同時に、イオン伝導性の本質解明のための基礎研究が、各大学、材料研究機関においてなされてきた。その中で電子顕微鏡(電顕)は、結晶中の欠陥構造(主として面欠陥)解明の有力手段として広く利用されてきた。一方、より優れたイオン伝導体もいくつか開発されたが、中でも本稿の主題の $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ )は現在最も期待される物質である。今回はこの $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ において見いだされた、特異な電子線照射効果を御紹介したい。本現象は、それ自身の面白さもさることながら、イオン伝導体としての劣化の問題との関連から実用化研究分野の研究者達からも注目された。

まず $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造を説明する。こ

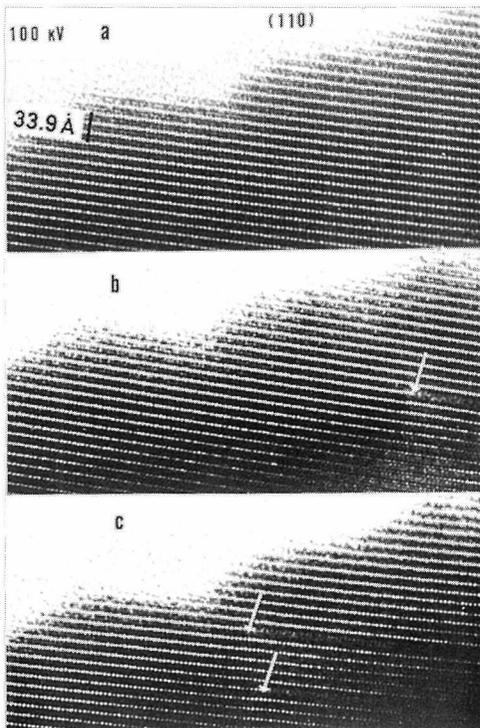


図1 電子線照射による $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造の時間変化(100kv電顕)

れらは共に、約11Å巾のスピネル層(酸素四層)と[NaO](酸素一層)が交互に繰り返す構造をとる。 $\beta$ ではこれらが2回らせん関係で積層し、その結果各[NaO]面は鏡面となる( $P6_3/mmc$ ,  $a=5.6$ ,  $c=22.5\text{Å}$ )のに対し、 $\beta''$ では3回らせん関係で積層し[NaO]面は最早鏡面ではない( $R\bar{3}m$ ,  $a=5.6$ ,  $c=33.9\text{Å}$ )。この積層様式の違いにより各Na<sup>+</sup>イオンは、 $\beta$ では六配位(三角プリズム) $\beta''$ では四配位(四面体)位置を占める。後者(四配位位置)は前者(六配位位置)の倍の密度で存在し、そのため $\beta''$ は $\beta$ に比べ二倍の数のNa<sup>+</sup>を構造的に収容可能となる。その際問題となる電気的中性条件は、スピネル層のAl<sup>3+</sup>を一部Mg<sup>2+</sup>で置換することにより容易に達成可能であり、そのようにして得た物を特に「MgO安定化 $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 」と呼ぶこともある。今回我々が用いたのもこの安定化 $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。以上述べた $\beta$ 、 $\beta''$ の他に、 $\beta'''$ 及び $\beta''''$ の存在が知られている。 $\beta''''$ については最近我々が明確にしたが、これらはスピネル層が弱干大きい(酸素六層)以外、 $\beta''$ は $\beta$ と、 $\beta''''$ は $\beta''$ と同様の構造と考えて差支えない。

## 現象の説明

まず、連続図1を見ていただく。これは $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の同一場所を約5分間隔で撮影したものである(100kv電顕)。白い点列がまばらな構造の[NaO]面に対応する。時間と共に一部の点列が消失するが(矢印)、これが我々の見いだした現象である。すなわち[NaO]面構成原子が逐次放出され、上下スピネル層の合体を生ずるのである。本現象は1977年我々と米国コーネル大学より各々独立に発表され、また今年になってスウェーデンからも同主旨の報告があった。そして、電子線照射損傷としての驚異的美しさと共に次の点で特に注目された。

- (1)  $\beta$ では決して生じない現象であること。また我々のその後の実験で、 $\beta''''$ では生じ $\beta''$ は生じないことも分った。つまり、3回らせん構造では本現象が生じ、2回らせん構造では生じないのである。
- (2) あまりに整然とした現象であるため、うっかりすると照射効果であることを見落してしまう。実際従来の $\beta''$ 電顕観察の一部は明らかに照射変化後の構造をそうと気付かずに見ており、それらの再検討が必要である。
- (3) 本現象がイオン伝導体としての劣化の過程を再現している可能性があること。 $\beta''$ は $\beta$ に比べ圧倒的に劣化が早く、それが実用化の最大の障壁となっており、本現象が注目されるのである。

## 現象の解析

Naを含む結晶が電子線損傷を受けやすいことは以前より知られていたが、構造をもとに解析した例はこれまで

ない。我々は $\beta''$ と $\beta$ との明瞭な現象の差を手がかりとして解析を試みた。まず放出を受る〔NaO〕面の構造的違いに着目する。先に示したように、X線で決定された理想構造を前提とすると、 $\beta''$ は $\beta$ の二倍のNaを単位体積当り収容する。その結果〔NaO〕面の組成は $\beta$ でNaO、 $\beta''$ でNa<sub>2</sub>Oとなる。したがって $\beta''$ では〔NaO〕面をそっくり放出しても容易に電気的中性を保つのに $\beta$ ではそれは困難である。こうして一見決定的要因を見いだしたと考えられるが、残念ながら $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>関係の物質は通常理想組成から大きくずれており〔NaO〕面の実際の組成は $\beta$ でNa<sub>1.3</sub>O、 $\beta''$ でNa<sub>1.65</sub>O程度なのである。したがって $\beta''$ の方が中性条件上有利であることは確かとしても、それだけでは $\beta''$ と $\beta$ の現象の差の説明として不十分である。我々はスピネル層の合体により生成したブロックの構造を超高圧電顕像に基づいて詳細に解析した結果、積層様式の違いそのものが重要であるとの結論を得た。以下簡単に説明する。

図2は〔110〕方向から見た $\beta''$ の生成ブロック像(1MV)である。A、B二種の像が観察されることが重要であるが、これは米国、スエーデングループ、共に見落している点

である。〔100〕方向からの観察(図3)においてもA'B'二種のブロック像が見いだされる。結論だけ述べると、これらの観察はスピネル層の合体が積層方向(C軸)に沿ってまっすぐ生ずるのではなく、生成ブロック内の酸素が八層の立方最密充填を形成するように、互いの横方向へのずれを伴って生ずることを示すのである。元来 $\beta''$ はC軸の回りに3回対称を有するから、そのような合体の仕方としては、互いに120°異なる等価な三つの方向が存在し、それらは等確率で生ずると考えられる。C軸に対し斜め方向の合体の結果、生成したブロックはもはや上記3回対称を有しない。そして、そのようなブロックが互いに120°異なる三通りの方位関係をもって結晶中に等確率で生成するために、図2、図3で見られるように異なるブロック像が観察されることになる。(3つの内2つは投影上区別がつかず、像としては二種となる。)この3回対称の消失は、生成ブロックが立方対称の構造をもたないことを意味し、したがってこの部分がスピネル構造をとるとするコーネル大学グループの主張は誤りである。ところでスピネル層同志の横方向へのずれは、必然的に結晶にかなり大きなひずみをもたらすが、それにも

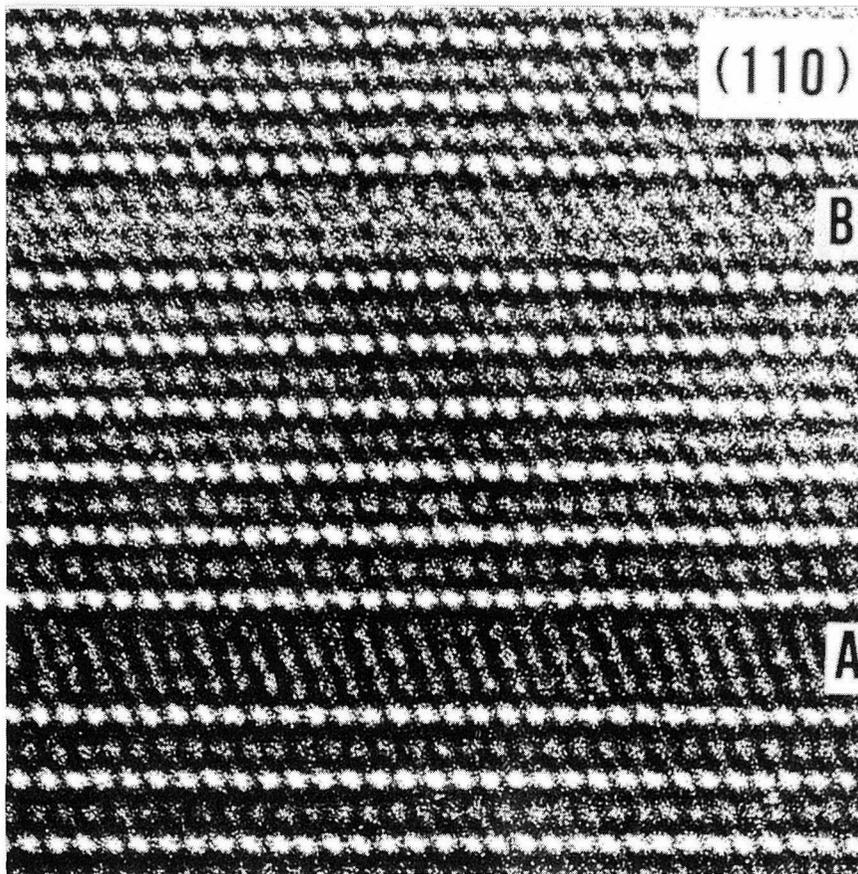


図2 超高圧電顕による生成ブロック像 電子線 //〔110〕 倍率図3と同じ

かかわらずそのような仕方では合体するという事は、最終的に酸素の立方最密充填をとることがいかに生成ブロックの安定性に大きく寄与しているかを示している。そしてそのことが $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ において本現象が決して生じない理由である。すなわち $\beta$ ではスピネル層同志が元来鏡面関係にあるため、いかに合体させても酸素八層の立方最密充填は実現不可能なのである。同様の議論は $\beta''$ 及び $\beta'''$ についても成立する。

以上本現象のおおまかな説明を行ったが、超高压電顕像の解析から更に細かい点（例えば四配位にあったAlの一部が合体に際し六配位位置へ移行する等）も明らかとなり、最終的に生成ブロックの構造を決定することができた。更にコンピューター・シミュレーションも行われ、我々の構造モデルはより一層確固たるものとなった。

#### 結語

以上、本現象が $\beta''$ （又は $\beta'''$ ）で生じ、 $\beta$ （又は $\beta'$ ）では生じない理由は、次の二点にまとめられた。

(1)  $\beta''$ （又は $\beta'''$ ）では〔NaO〕面の放出に伴い酸素8層（又は12層）の立方最密充填をもつ安定なブロックを形成し得るが $\beta$ （又は $\beta'$ ）ではそれができない。

(2) 〔NaO〕面の組成上の差から、 $\beta''$ （又は $\beta'''$ ）の方が

〔NaO〕面放出の際、電気的中性条件を満足しやすい。(2)に関しては、理想組成からのずれを考えると、更に厳密な考察が必要であるが、今のところ電顕像からこれ以上のことを論ずるのは困難である。

我々が観察したのは、電子線照射という特殊条件下の現象であった。しかし我々は、その本質的原因は $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造の特異性にあり、電子照射はむしろイオン伝導を生ずるきっかけを与えたに過ぎないことを知った。したがって別の条件下、例えば実際にイオン伝導体として使用の際においても同様の事態が生ずる可能性は十分有ると考えられる。もしそうであるならば、〔NaO〕面の放出により、イオン伝導に寄与する部分が減少し、また必然的に体積収縮をもたらすはずであるが、これは実用化研究に携わる人々の現実の経験、即ち時間と共にイオン伝導度が急激に低下し、同時にクラック等の導入により機械的強度も低下することと良く一致する。現在我々の推定を直接証明する実験を準備中である。なお本研究は東芝総合研究所の今井淳夫氏のグループとの共同研究として行われた。

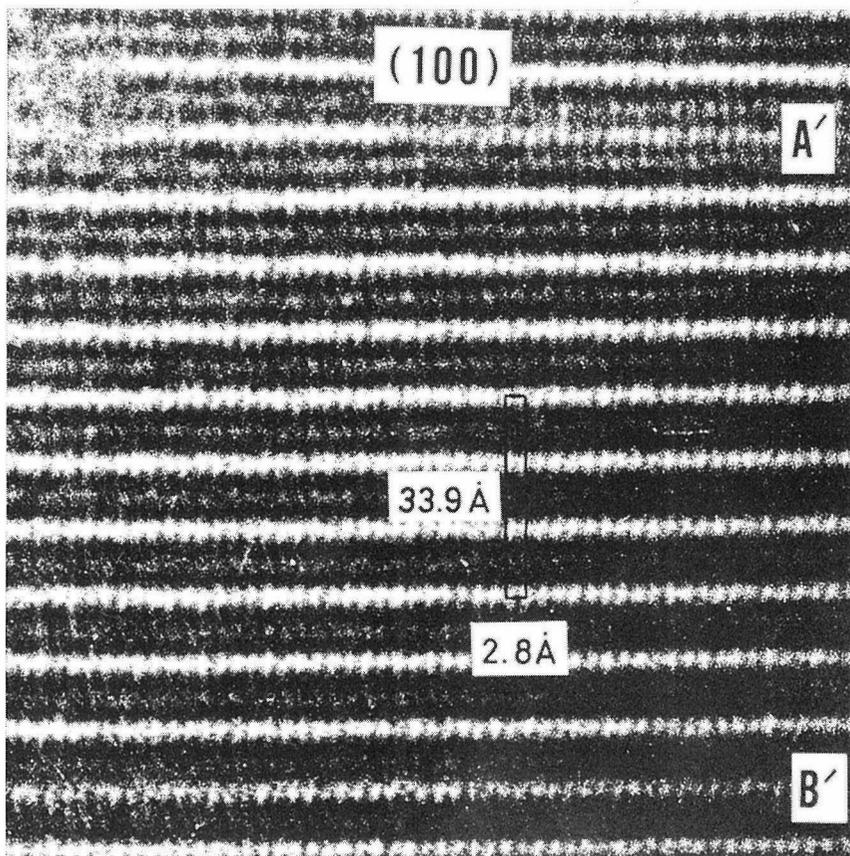


図3 超高压電顕による生成ブロック像 電子線 // 〔100〕

# アメリカを訪ねて

5月4日、勇躍羽田を飛び立ち、6月2日、紛争中の成田に帰着、ほぼ1ヶ月のアメリカ合衆国の旅であった。デトロイトでの80回アメリカ合衆国セラミック協会年會に出席、拡散について発表したあと、ペンシルベニア州立大学（ステートカレッジ）、マサチューセッツ工科大学（ボストン）、ベルの研究所（ニュージャージー州、マレーヒル）、ユタ大学（ソルトレーク市）、カルフォルニア大学（ロスアンゼルス）を訪問、研究討論、各大学でのセミナー、講演を通じて多くの人々と親交を重ねた。ベルの研究所を除けば、設備の視察をできるだけ避けて、時間の許す限り多くの人達と接触することを一貫した目標としたことが、この旅を成功させたものと、うぬぼれている。

デトロイトは、デトロイト川を隔てて向う岸がカナダといった位置にあり、町の雰囲気は合衆国最悪との定評がある。コボホールで行われた年會で報告された論文説は実に600篇を越え、これらは四~五つのコンカレントセッションを併行させることによって処理された。したがって同じ時間帯に聴講希望の論文が入ることがしばしばであった。ポスターセッションでは報告データが一括して張り出され、講演はすべて割愛して、聴講者と講演者との討論形式がとられた。パネル討論会は基礎部会では一つだけ、「 $Al_2O_3$ のち密化に及ぼすMgoの役割」の題目で行われた。討論会の熱気は大変なもので、それぞれの討論者が自説を強硬に主張するあたり、アメリカ人気質をうかがい知ることができ、興味があったが、内容そのものはやや低調であった。

次の訪問地のペンシルベニア州立大学のM・R・Lでは、山村博士がムレー教授のもとで超常磁性の研究を進めている。所長ロイ博士は相変わらず元気な姿を見せてくれ、誘導体工学の泰斗、クロス教授は土、日曜日を返上して学問に打ち込んでおられた。我々の希土類添加 $BaTiO_3$ の半導化についての新しい考え方、及びPZTの三方晶、正方晶の二相共存現象を“組成変動”の立場から理解することには賛意を示され、意を強くした次第である。

ボストン地区からチャールズ河を隔てて向う岸にマサチューセッツ工科大学が望まれる。世界のセラミック研究を制圧している物質工学科の講座数がたかだか六つ程度で、これは我々の研究所のセラミック関係グループの数とほぼ同じであることに、我々として大いに考えさせられる問題を含んでいる。セラミック研究の泰斗キングリー教授はちょうど、イスラエル旅行から帰着したばかりの多忙な時期であったが、我々のためにパーティーと

## 第1研究グループ 総合研究官 白崎 信一

無機材研における研究状況を中心に、数時間のミーティングを作ってくれた。非平衡状態や欠陥構造の話題が中心であり、残念ながら彼らとの考え方に本質的な違いがあり、いずれの考え方が妥当なものかは時が解決してくれるであろう。いずれにしても、M. I. T. の将来はキングリー教授、コーブル教授の時代から徐々にではあるが、若いキャノン助教授、ポーエン教授の時代になっていくであろう。

ベルの研究所の訪問は残念ながら半日程度で、全貌を把握するには不十分であったが、極めて多くの装置がミニコンで制御しているあたりさすがの感があった。ジョンソン博士はMnZnフェライトの欠陥構造、ギャラガー博士は、当該フェライトの不定比性と透磁率の関係、マクチェスニー博士らはガラスファイバーの各仕事に従事されておられたが、企業秘密のせいもあって深い内容までは聞くことができなかった。

合衆国中部にあるユタ大学では、ゴルドン教授が $\beta-Al_2O_3$ の合成と物性に情熱をそそがれ、合成のための工場を見させていただいた。ここでは「不純物添加多結晶醇化物の醇素拡散」について講演を行い、講演後、カトラー教授、ゴルドン教授らと拡散、焼結、クリープ、欠陥構造についてのやや詳細な討論を行った。最後の訪問地カルフォルニア大学では「多結晶体の科学の最近の進歩」について講演を行ったが、学問的立場を異にした南カルフォルニア大学のクレーガー教授も参加してくれ、短い時間ではあったが討論する機会を得た。



アメリカセラミック協会年會の晩さん會の行れたデトロイトプラザホテル

# 国際結晶学会に出席して

第11回国際結晶学会議 (International Congress of Crystallography) が1978年 8月 3日～12日の期間中ポーランドの首都ワルシャワにある文化科学殿堂 (PALAC KULTURY I NAUKI; Palace of Culture and Science) で行われた。この建物は10階建ての立派なもので、一つの大ホールといくつかの小会議室・展示会場などが含まれている (写真参照)。今回の学会参加者総数は約3,000名で、そのうち、日本出席者は約40名であった。場所がら欧州国籍者が多数を占めていたが、その国籍を数えると42ヶ国から参加していた。年令的にみると30歳代・40歳代が多かったと思われる。もちろん、50歳代・60歳代の方も少なくない。学会講演はすべて英語で行われた。

会議は全体的に活発で盛況であった。会議形式は大別して三つに分れ、毎日次の順序で行われた。

## (1) General lecture (9:00—10:00)

現在トピックとされている分野の大局的視野に立ったレビューと現状についての講演を行う。

## (2) Oral scientific session (10:20—13:00)

もう少し具体的な問題点を扱った講演、討論。4～5室に分れて行う。

## (3) Poster session (14:30—18:00)

個々の研究について個人的対話形式の討論。各発表者はスタンドボードに重点を記した図表などを貼り、

表

1. Symmetry and related topics
2. Accurate studies of crystal data
3. Method of structure determination
4. Structures of biologically important substances
5. Structures of organic, organometallic and coordination compounds
6. Structures of inorganic and intermetallic compounds, minerals and magnetic structures
7. Structure of amorphous and partially amorphous matter
8. Structure of surfaces, interfaces and thin film
9. Crystal growth and morphology
10. Dynamical diffraction theory and related experiments
11. Imperfections and defects in real crystals
12. Interaction in crystals and lattice dynamics
13. Phase transitions
14. Apparatus for crystallographic studies
15. Computing
16. Crystallographic of solid state physics, chemistry and materials science
17. Applied crystallography
18. Education and information in crystallography
19. Other topics

第10研究グループ 総合研究官 島津 正司  
関心のある人の来たときに説明、討論を行う。

研究内容は表の19種の範ちゅうに分類された。全体的傾向として、中性子回折などビッグサイエンス的な研究や物性との関連においての結晶研究の数が従来よりも増えているように思われた。General lectureのうちで、A. Guinier (フランス) はSORに関する放射源を用いた超強力X線の結晶学への応用を強調し、これにより物質科学研究に大きな発展が期待されることを説明した。SOR (synchrotron orbital radiation) の特長は強度が大、連続スペクトル、指向性、清浄性、パルス性などである。利用面としては、散乱回折現象に限って言えば、動的变化のある生体反応・相転移、磁気構造、格子振動、結晶成長、格子欠陥など観測するための構造解析、熱散漫散乱、トポグラフィ、干渉計、コンプトン・ラマンブラズモン散乱などの手段として従来不可能であった測定を可能にすることができよう。検出器としても写真法のみでなく、エレクトロニクス検出計が新たに開発されてきている。若き研究者のこの道の発展への情熱を期待するという結びの言葉であった。

その他、Blundellはプロテインの構造解析の発展を整理してsymmetryによって分類されることを示した。Qué-réは実在結晶の不完全性について種類と相互関係を説明した。



国際結晶学会議の会場となった  
文化科学殿堂

# 電子顕微鏡国際会議に出席して

1978年8月1日より9日にかけて、カナダのトロントで第9回電子顕微鏡国際会議が開催された。この会議は4年ごとに開かれているが、今回はワルシャワでの国際結晶学会と期日が重なったため、参加者は若干少なく、登録メンバーの総数は約1,300名であった。

電子顕微鏡学会の特徴の一つは、参加者の専門分野が、物理学、化学、結晶学、金属学、鉱物学、電気工学、生化学、生物学、医学等のように、非常に広範囲にわたっていることである。これらは、通常、材料科学与と生物医学に大別される。

材料科学分野で発表された論文のうち半数以上が、高分解能観察に関連していた。10年前までは金属材料内の転位の観察が大勢を占めていたことを思い出すと時代の流れを感じる。

さて、高分解能観察の主流はもちろん結晶格子像である。対象物質は、無機化合物及び鉱物が主体で、合金は少なかった。これらの材料内の積層不整などの格子欠陥や長周期構造が報告された。電顕の分解能は5Å程度の場合が多かったが、3Åオーダーの100kv電顕としては最高レベルのものもいくつか報告された。

各種の機能材料が求められている昨今、結晶物性と直接に関連をもつ格子欠陥を、最も正確に同定しうる手段として、結晶格子像の有用性は今後とも益々広く認識され、応用されていくであろう。

著者はNb—W—O系化合物の超高分解能像を報告した。無機材研の超高压電顕では、結晶内の陽イオンが1個1個解像される。このような高い解像力は現在世界に類がない。このために、これまでの100kv級電顕では不可能であった研究が可能となった。

その一つの例としては、電顕像より結晶構造そのものを決定することである。その原理は、2方向以上からstructure imageを撮影し、電子回折図形の消滅則を考慮しながら結晶構造を直接的に決めるということである。この方法は、X線あるいは中性子線回折による場合と異なり、視覚に訴えるので万人に分かりやすい。全く未知の構造でも、像コントラストから直感的にそのエッセンスを読み取りうるのが最大の長所である。結晶が大きく成長しない場合あるいは多量の欠陥を含む場合に、この方法は特に有効である。

これまでに我々が各種雑誌に報告した写真のうちのいくつかがDr. Cosslett, Cowleyあるいは飯島らの講演でも引用され、現在の電顕の最高分解能を示す例として紹介されたのは幸いであった。

## 第4研究グループ 主任研究官 堀内 繁雄

生物医学の分野では、微少部分析装置を利用した報告が多かった。非分散型X線検出器を用いる方法であるが観察領域の大きさは約100Åまで小さくなっている。

他に多少、目についたのがSTEMである。これは材料科学分野でも一部報告されたが、細かく絞った電子ビームを走査させ、テレビで受像する。シカゴ大学のグループは3Åφのビームを用いてAgなどの重原子の像を観察した。この方法が将来無機化合物等の結晶の研究にどの程度役に立つか予測するのは困難であるが、少なくとも、極微少部からの収束電子線回折像を得ることや高分解能SEMとしては有用となろう。

会議全体の印象として、電顕観察の対象がそれぞれの専門分野で著しく拡張されているが、一方、手法あるいは現象の類似性が際立ってきていることが挙げられる。前者の例としては高分解能観察あるいは微少部分析であり、後者ではirradiation damageである。他の分野で進歩した手法を取り入れ成功した例も多い。

会議期間中、参加者数の割に比較的時間のゆとりをもつことができた。午後4時30分以降は自由時間で、ディスカッションをしたり、気分転換することができた。これは、組織委員会が発表論文の選択をかなり厳しくしたことによっている。

会議期間中及びその後の米国内の大学を視察中、無機材研の電顕はなぜ分解能が高いのかという質問をたびたび受けた。世界各国でより高分解能の電顕を製作しようとしているからであろう。例えば英国のオックスフォード大学のHirsch教授は200kvの、ケンブリッジ大学ではCosslett博士が600kvの、また、米国ではパークレー大学のThomas教授が1MVの超高分解能専用機としての高圧電顕の製作に着手している。数年先にはこれらと我々の電顕が競合するであろう。

本会議のトピックスをもう一つ。西ドイツのシーメンス社が超伝導レンズ電顕を試作した。超伝導レンズは、すべての電顕関係者が将来の夢のレンズとして考えているものである。試料ドリフトの防止、真空技術等、数多くの問題が山積しているが、とにかく、2Å近い分解能の鮮明なカーボン膜の像を撮影しえたことは驚異である。応用研究に利用しうる超伝導電顕が出現するのもそう遠くはないであろう。

なお、この会議への出席にあたり、ご援助を賜りました吉田科学技術財団に感謝致します。

# 第6回無機材質研究所 研究発表会の開催

昭和52年度において、所期の研究目標を達成した第4研究グループ(酸化アルミニウム)、第5研究グループ(ペロブスカイト型化合物)、第12研究グループ(硼化ランタン)、第13研究グループ(イットリウムガーネット)の研究発表会の開催を下記により開催いたします。

日時 昭和53年11月28日(火)  
午前10時より 午後4時10分まで  
場所 東京都千代田区平河町2-6-3  
都道府県会館 本館6階 602号  
交通 地下鉄有楽町線 永田町駅下車 2分  
銀座線・丸ノ内線赤坂見附駅下車5分

プログラム  
10:00~10:10 あいさつ 所長 山口成人  
10:10~11:20 酸化アルミニウムに関する研究  
総合研究官 内田健治  
11:25~12:35 ペロブスカイト型化合物に関する研究  
総合研究官 岡井 敏  
12:35~13:40 休憩  
13:40~14:50 硼化ランタンに関する研究  
総合研究官 河合七雄  
15:00~16:10 イットリウムガーネットに関する研究  
総合研究官 木村茂行  
16:10 閉会

## 研究発表要旨

### 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) に関する研究

研磨材としての粉体アルミナの特性を、それが鉄鋼、特にオーステナイト系ステンレス鋼の表面仕上げに用いられたときの挙動を中心として報告する。この場合に作製されたステンレス鋼の鏡面ビール層の構造及び研磨の際に生成する研ぎ汁スラッジの強磁性・誘電性は新見として注目された。

欠陥スピネル型ガンマアルミナの水懸濁液を研磨材として白金及びその合金の表面を機械的に研磨することによって製造された研ぎ汁が石油化学における実用触媒として役立つことを例証し、更にこのコロイド状研ぎ汁の構造研究から、触媒体中の金属微粒子の新しい構造が推定された。

誘電体ルビー単結晶が電子で荷電されたときの構造及び電場強度が観測され、その応用について報告する。

### ペロブスカイト型化合物 ( $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ ) に関する研究

ペロブスカイト型化合物に非平衡欠陥を導入する種々の方法を求め、誘電的・磁氣的・電気的に特長のあるペロブスカイトを得た。またそのメカニズムについての知見を得た。非平衡欠陥とは逆に、濃度変動のコントロールされた固溶体、あるいは酸素量のよく制御されたペロブスカイトについての誘電的・磁氣的性質なども示す。

次に高圧相転移について、III-V族、IV族半導体で得られた結果を述べる。これらの単結晶に一軸性圧力を加えると、静水圧におけるより転移は早まり、転移圧に応力方位依存性が見られる。これは転移のメカニズムに密接に関係していると思われる。高圧相転移の立場から、いくつかの新構造の結晶が合成された。最後に、高圧発生を系統的に行い解析した結果、圧力発生に関して、圧力媒体とアンピルの有用なモデルを得た。

### 硼化ランタン ( $LaB_6$ ) に関する研究

六硼化ランタンは融点が高く、硬く、金属的伝導を示す物質であり、しかも、仕事関数の低い耐熱性の化合物である。希土類六硼化物の特質を明らかにする目的で、高い融点を示す一連の希土類六硼化物の単結晶をフローテングゾーン法によって育成した。これらの単結晶を含めて、電子構造、電気伝導、格子振面あるいは酸素間の結合を調べ、高い電気伝導、硬さの原因について研究を進めた。仕事関数と電子ビームの安定性は陰極表面の状態によって左右されるので、電子放射との関連において、硼化ランタンの清浄表面の二次元構造と電子状態、および、酸素と温度による表面の変化の様相を明らかにした。輝度が高く、放射電流の安定性の良い、長寿命の電子源を実現するために、単結晶陰極とその放射電子ビーム特性の検討を行った。

### イットリウムガーネット ( $Y_3X_5O_{12}$ ) に関する研究

磁性材料としての  $Y_3Fe_5O_{12}$ 、レーザー材料としての  $Y_3Al_5O_{12}$  を中心とするイットリウムガーネットの良質大型単結晶を育成することを目標とする研究を行った。  $Y_3Fe_5O_{12}$  に対しては、従来のフラックス法に替わる方法として、浮遊帯溶融法の適用を行い、新しい技術として確立した。また  $Y_3Al_5O_{12}$  に対しては、従来行われているチョクラルスキ法による結晶育成の自動化を行った。これらの育成に際してキャラクターゼーションの手法の開発と、その結果の育成技術へのフィードバックの重要性を認識し、実践に努めた。また、技術的な基礎の充実に目的として、ガーネット以外の各種酸化物単結晶の育成を、育成時の化学的環境の精密な設定のために関連する相平衡の研究を、結晶成長の機構を比較するためにフラックス法による単結晶育成をそれぞれ行って所定の成果を得た。

# —外部発表—

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Equilibrium Study of the Fe-V-S System by Thermogravimetry Relationships between Oxygen Diffusion Characteristics of Polycrystalline and Single Crystal $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ガラスの均質度及び屈折率測定装置の試作	和田 弘昭 白崎 信一・進藤 勇 羽田 肇・小川 誠 真鍋 和夫 遠野 照雄・山根 正之 牧島 亮男・井上 悟 泉 富士夫	Bull. Chem. Soc. Jap. 51 5 1368 (1978) Chem. Phys. Lett. 50 3 459 (1977) 旭硝子工業技術奨励会研究報告 31 (1977) Bull. Chem. Soc. Jap 51 6 1771 (1978)
The Polymorphic Crystallization of Titanium (IV) Oxide under Hydrothermal Conditions. II. <sup>1)</sup> The Roles of Inorganic Anions in the Nucleation of Rutile and Anatase from Acid Solutions Photoconduction of Lead Trititanate	江原 襄・村松 国孝 服部 武志・増尾 翼 島津 正司 内田 健治	Jap. J. Appl. Phys. 17 6 1153 (1978) Surf. Technol. 7 39 (1978) 圧力技術 16 3 160 (1978)
Electrodeposition of $\text{CaB}_6$ ベルト型超高压装置の改良 (II)	福長 脩・山岡 信夫 遠藤 忠・神田 久生 赤石 美・大沢 俊一 岩崎 文嗣・君塚 昇	Geochem. J. 12 1 (1978)
Synthesis, X-ray Crystallography and Infrared Absorption Spectroscopy of $\text{EuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Structural Re-investigation of the Low-Temperature Phase of $\text{V}_2\text{O}_5$ ガラス研究開発の立場から	川田 功・石井 紀彦 佐伯 昌宣・君塚 昇 牧島 亮男・鈴木 由郎 太田 博紀 牧島 亮男・泉谷 徹郎 牧島 亮男・音馬 峻氏 内田 健治・菊池 武	Acta. Cryst. B34 1037 (1978) セラミクス 13 6 464 (1978) セラミクス 13 6 465 (1978) セラミクス 13 6 467 (1978) J. Am. Ceram. Soc 61 1-2 5 (1978)
特殊ガラス研究開発の立場から 多孔質複合体研究開発の立場から Subsolidus Phase Equilibria in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ at 1000°C The Growth and Habit Modification of Rutile Crystals Using $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ Flux Welding of Magnesium Oxide Single Crystals by $\text{H}_3\text{PO}_4$	藤木 良規・泉 富士夫 大塚 芳郎 守吉 佑介・堤 正幸 松田 伸一・池上 隆康 山村 博・白崎 信一	Mineral. J. 9 2 64 (1978) J. Mater. Sci. 13 6 1366 (1978)

## ★ MEMO ★

### 運 営 会 議

7月17日, 第72回運営会議が「再編成研究グループの研究課題について, 研究の進捗状況について」の議題で開催された。

### 研 究 会

結晶成長研究会 (第15回), 7月20日, 「分子線エピタキシーに関するレビュー」の議題で開催され, 討論が行われた。

結晶成長研究会 (第16回), 7月25日, 「水熱条件下における無機材料の合成及び焼結について」の議題で開催され, 討論が行われた。

溶液内成長研究会 (第4回), 7月25日, 「アパタイトの合成について, その他関連するいくつかの化合物について」の議題で開催され, 討論が行われた。

高压合成研究会 (第10回), 7月31日, 「窒化物薄膜に

ついて」の議題で開催され, 討論が行われた。

ガラス状態研究会 (第18回), 8月24日, 「Ceramics Research in U. S. Universities and its importance to industry and government」の議題で開催され, 討論が行われた。

### 海 外 出 張

第11研究グループ研究員, 内田吉茂はカナダ, サスカチュワン大学において「石英中における点欠陥の常磁性共鳴吸収測定による研究」のため昭和53年8月17日から昭和54年2月18日まで出張することとなった。

第6研究グループ研究員, 葛葉隆はイギリス, ロンドン大学インペリアルカレッジにおいて, 「非金属無機材質の光学的な性質と過度現象及びそれらの計測法に関する研究」のため, 昭和53年10月1日から昭和54年9月30日まで出張することとなった。

発行日 昭和53年10月1日 第53号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
〒300-31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351