

無機材研ニュース

第144号

平成6年3月

技術移転した走査型X線分析顕微鏡

第5研究グループ総合研究官 中沢 弘基

1. はじめに

標記走査型X線分析顕微鏡は微小領域観察手法のひとつとして本研究所で発案されプロトタイプも作られたが、その技術がメーカーに移転され、メーカーの開発努力により、市販のための実用機が完成した。メーカーでは量産体制を準備中であると聞いているが、その開発過程を支えたのは新技術事業団のプロジェクトであった。

およそ10年前、円筒状のガラス細管の内壁面がX線を全反射することに着目して、同細管がX線を遠達する光学素子として有効であることを実証したのが端緒であった(1、2、3)。X線導管またはX線ガイドチューブ(X-ray guide tube, XGT)と呼んで、シンクロトン放射光のマイクロビーム化のための光学素子とすることを想定していた。ガラス管の形状を回転楕円体あるいは回転放物面体にすれば、幾何光学的にはそれぞれ点光源および平行なX線の集束光学素子となるが(図1)、実験室レベルのガラス工作技術では理想の形状・理想の平滑内壁面を有するX線導管を製作することは不可能であった(4)。そこで、ガラス管を引伸すだけで製作可能な、円錐形X線導管(回転楕円体の半分を近似したことに相当する)を造り、その集束光学素子としての有効性を実証した(5)。走査型X線分析顕微鏡はこの円錐型X線ガイドチューブの集束性を利用することを企図して考案され(6)、プロトタイプを製作してその現実性と多様な機能も実証した(7)。

実験的には成功しても、欧米に既存しない、新しいアイデアに基づく装置が実用レベルに到達するのは一般にかなり難しい。既存の装置であれば改良して性能を向上させ、既存の市場の中でシェアを広げることができるのに対して、市場の開拓自体から始めなければならないからである。本顕微鏡が簡易型としてはあるが市販機の域に達し得たのは、潜在的なニーズを理解したメー

カーがその労を了として開発を開始したことに大きく依存している。他に類する装置がないので開発上の難点もまた特異であって、他の技術の転用が効かず独自の技術開発を要した。市販機の成否を分けたのはX線ガイドチューブを、内壁の平滑度を保ったまま設計どりの形状に製作する技術の確立であった。この技術は独自であるだけに今後、分解能を向上させた本顕微鏡の上級機種の開発だけでなく、まったく別の用途のX線光学素子とも新しい展開が期待される。

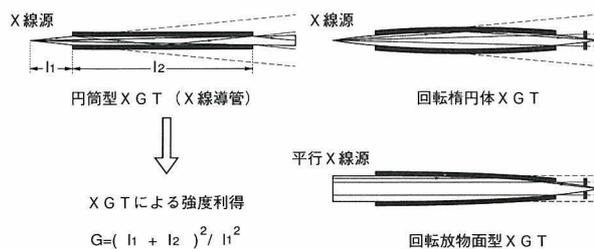


図1 円筒状X線導管の集束用X線導管(原図、中沢、1985)



図2 市販の走査型X線分析顕微鏡の外観

2. 走査型X線分析顕微鏡の原理と構成

市販機の外観を図2に示す。顕微鏡像を描く原理はいたって簡単である。各種「走査型」の顕微鏡と同じで、試料上の微細な一点から発する情報を測定・記憶する機能と、試料を微細に移動して情報収集を二次元に繰り返す機能を組み合わせ、最後に全測定値と位置の記憶を用いて画像を構成する。「一点」が如何に微細であるかがその顕微鏡の空間分解能を決定する。電子ビームは微細化が容易であるので走査型電子顕微鏡 (SEM、EPMA) の分解能はナノメートル以下に達している。しかし電子は真空環境を要し、荷電粒子であるので検鏡に供した試料の汚染や損傷も不可避である。試料を非破壊、非汚染、非真空でかつ高い透過能で見る、X線マイクロビームを用いた顕微鏡が、特に生体や電子素子などの検鏡を必要とする分野から望まれていた。X線と物質の相互作用は多様であるので、もしX線顕微鏡が可能になれば電子顕微鏡とは異なった物質の情報を得ることもできる。

しかしX線には光路を曲げるレンズが無いので、マイクロビーム化のためには、ピンホールを用いてそこを通り抜ける以外のX線を遮断するしか方法が無い。ビームを微細化すればする程、使えるX線が少なくなる。また小さなピンホールを開けるためには、径と同程度かそれ以上の厚さの板を用いなければならず、ピンホール径が数十マイクロメートル以下になるとその程度の厚さの金属板ではX線を充分遮蔽できなくなってしまう。したがって実用強度が得られる範囲では、高々数十マイクロメートルがマイクロビーム化の限界で、走査型X線顕微鏡が実現していない理由であった。X線ガイドチューブはこの二つの難点をクリアした。X線は固体の滑らかな表面に低角（～数ミリラジアン）で入射すれば全反射する。内壁面が平滑で特定の形状のガラス細管であればX線は一点に集束する（図1）。ただし、X線発生源の大きさによって、最適形状は異なる。本市販機では軽便なX線源を装着しているので必要なビーム径に比べてX線源が大きく、従って回転放物面体の形状（図1、右下）が採られている。測定に要する時間とビーム径の比較衡量の結果、ビーム径は8マイクロメートルとされた。X線ガイドチューブ（口径：約70マイクロメートル、先端径：約10マイクロメートル、長さ約100ミリの極端に細長い回転放物面体）の製造に際して、理想形状からのずれを統計処理し一定の偏差値内におさめたところにメーカーの工夫があり、それによって集束光学系としての機能が発現した。

マイクロビームで照射された試料の微小部分からは、X線と物質の相互作用の結果様々な二次X線が放出される。そのうち蛍光X線、散乱X線の種類と強度を測定するために試料の上部にシリコン固体検出器を装備し、外部信号で一定時間分析・測定した後、データを記憶部に転送する。同時に、透過X線の強度は下部のシンチレー

ションカウンターで測定し同様に記憶される。試料登載台は外部信号で二次元の適当な範囲（512×512マイクロメートル～50×50ミリ）を最小2マイクロメートル間隔で移動する。両者の機能を合わせて、マイクロビームで照射した各点の分析・測定・記憶と試料の移動を繰り返し、所定の範囲の測定を終了した後、全測定値と測定点の位置の記憶を用いて画像を構成すれば、X線の蛍光、散乱、透過の強度に対応した顕微画像が得られる。市販機の画像は256×256個の画素で構成されている。各画素は蛍光、散乱、透過X線強度の測定値であるので、それらの値を用いた演算が可能で、演算結果による二次の顕微画像も有意義な情報を与えよう（例は後述）。また、適当な画像処理を行えば、マイクロビームの径で規定される空間分解能以下の微細な構造を二次画像として描出することもできよう。

3. 走査型X線分析顕微鏡の機能と検鏡例

X線マイクロビームを探针とした本顕微鏡は実験機を含めてもまだ使用経験が乏しく多数の検鏡例を挙げることはできないが、光学顕微鏡の試料をそのまま非真空、非破壊、非汚染の状態で、元素分布や透過X線強度分布を見ることができて、かつ画像処理が可能であるので、使用経験が蓄積されるに従っていろいろな潜在的利用法が現れてくるものと推定される。

図3は市販の本顕微鏡で1000メッシュの銅網を検鏡した際の（A）透過X線像と（B）Cu-K α の蛍光X線像である。一辺は0.512mm。銅網の線幅約8マイクロメートルが明瞭に見え、本機の実質的空間分解能を示している。図4A、Bはそれぞれ、デジタル腕時計の多層プリント基板の透過X線像とNi-K α 蛍光X線像である。一辺は29.16mm。本稿では割愛したがCu-K α 、Fe-K α 、Br-K α 、Pb-L α 及びSn-L α 等他の蛍光X線像も同時に得られている。蛍光X線は主として試料の表面から発する。そこで、透過X線像の白黒コントラストを画像処理により反転させ（図4、C）、同像から各蛍光X線像の強度に相当する寄与分を差し引いて顕微鏡像を構成し直すと、透過X線像のうち表面にある物質の寄与が相殺消去されて、基板内部だけの構造を示す像が現れてくる（図4D）。平

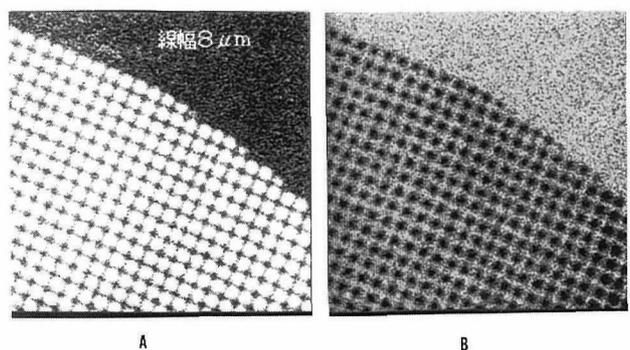


図3 銅メッシュの（A）透過X線像と（B）Cu-K α 蛍光X線像

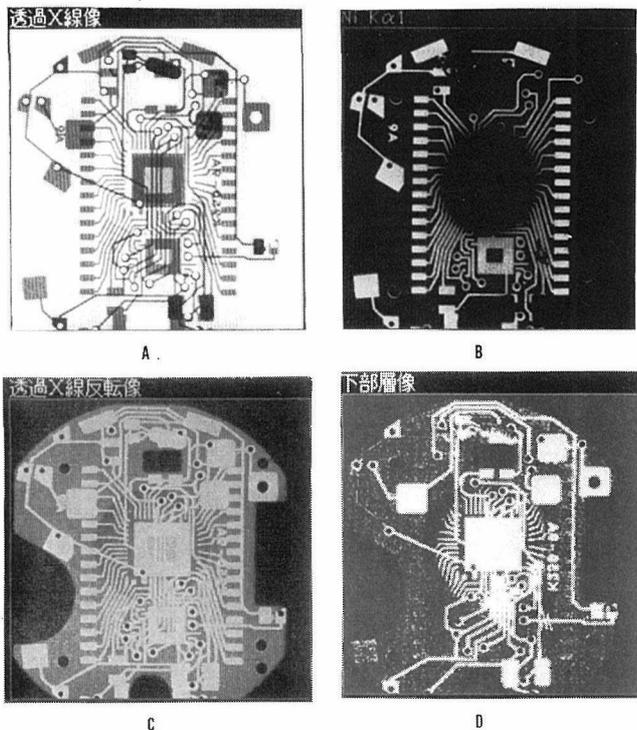


図4 デジタル腕時計多層基板の(A)透過X線像、(B) Ni-K α 蛍光X線像、(C)コントラスト反転透過X線像、(D)内部構造を示す画像処理像

板試料のX線CT象に相当しよう。

図5は本研究所で合成したダイヤモンドのX線透過像(A)とFe-K α の蛍光X線像(B)である。図の一边は2.048mm。本稿では割愛したが類似の画像はNi、Co-K α でも得られている。結晶の内部(表面下~1mm)に埋没している包有物(inclusion)がそれらの金属合金であることは明瞭であろう。物質の内部の元素分析が非破壊でできるのはX線の透過性によるもので、電子顕微鏡や光学顕微鏡には望めない。この顕微鏡の魅力の一つである。幸いこの例では覆っているのが軽元素の炭素である。包有物が小さい場合、あるいはマトリクスがより重い元素の場合など検出限界は当然あり得る。しかし、この例は、1mm厚程度の水や有機物が被覆していても、内部の構造や元素分布が見えることを示している。生体の検鏡にとってはなほだ有効であろう。

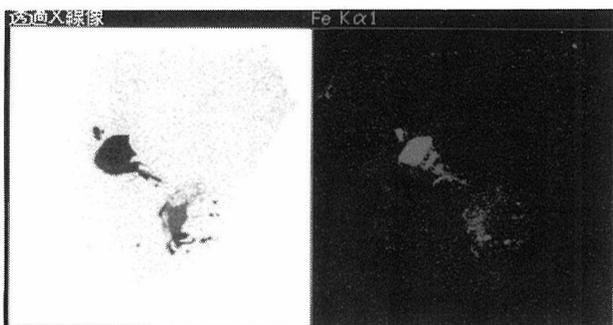


図5 合成ダイヤモンドの(A)透過X線像と(B) Fe-K α 蛍光X線像

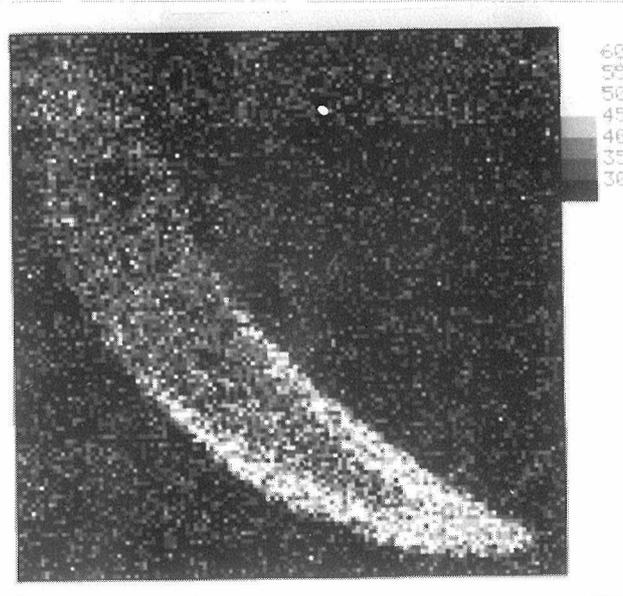


図6 魚の歯のアパタイト結晶の分布を示す回折X線像(原図、Shimomura and Nakazawa, 1992)

4. 走査型X線分析顕微鏡の今後の開発

本機は使用経験の蓄積が進めば多様な応用が開発されるであろうし、微小部分分析装置としてデータ処理法が進歩すれば、分析精度がSEMやEPMAより上回る可能性もある。それらはしかし使用上のソフト面の開発である。ハード面の進歩、即ち顕微鏡に常に求められる次の開発目標は、より新しい機能の付加であり分解能の向上である。

X線と物質の重要な相互作用である回折現象を利用した、回折現象の画像化の機能は市販機には未だない。透過電子顕微鏡(TEM)で言えば暗視野像の機能である。TEMのように試料を粉砕する必要がないので、材料開発には大きく寄与しよう。実験機では、魚(ニザダイ)の歯を構成するアパタイトの211反射を用いてアパタイト微結晶の分布を画像化した(図6)。市販機に組み込まれたX線発生源とX線検出器の改良が実験機レベルに向上すればこの機能も付与されるであろう。

X線を用いる以上、光学顕微鏡より高い分解能は当然期待される。X線ガイドチューブはレンズではないので収差の問題は生せず、製造法にはもっと微細化する余力がありそうである。試料の走査をミクロン以下にする技術はトンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡で既に完成している。従って、現状の簡易なX線源を更に微細化および高輝度化の改良をすれば、1ミクロン程度の分解能は技術的には近い将来充分達せられるものと期待できる。

なお、本稿で使用した市販機に関する図2、3、4、5、は、同機のメーカー、堀場製作所の細川好則氏の提供による。

参考文献

- 1) 中沢弘基 「X線ガイドチューブとしてのシリカ管」

- 日本結晶学会講演要旨集、2 B-10 (1981)
- 2) H. Nakazawa 「X-ray guide tube for diffraction experiments」 Jour. Appl. Cryst., 16, 239 (1983)
 - 3) 中沢弘基 「X線回折実験へのX線導管の利用」日本結晶学会誌、25、125 (1983)
 - 4) 中沢弘基 「結晶中の金属原子の識別と微小結晶X線回折」日本金属学会報、24、936 (1985)
 - 5) H. Nozaki and H. Nakazawa 「A conical-type X-ray guide tube for X-ray diffraction experiments with small crystals」 Jour. Appl. Cryst., 19, 453 (1986)
 - 6) 中沢弘基、野崎浩司、特願昭60-246510号 (1985)

- 7) H. Nakazawa, Y. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani 「X-ray guide tube as a potential tool for Scanning X-ray Analytical Microscope」 Tohigi Meeting on X-ray Microscopy, 1988, printed in "X-ray Microscopy in Biology and Medicine", Ed. K. Shinohara, Springer Verlag, Berlin, 81, (1990)
- 8) S. Shimomura and H. Nakazawa 「Scanning X-ray analytical microscope using X-ray guide tube」 Advances in X-ray Analysis, 35, Ed. by C.S. Barrett, Plenum Press, New York, 1289, (1992)

フラーレン結晶と衝撃圧縮

第8研究グループ主任研究官 関根 利守

フラーレン結晶が巨視的な量合成抽出されその姿が実証されたのは1990年5月のことであった。それまでは星間物質の1つとして、C₆₀分子が発見されていた。その存在の確認のため黒鉛のレーザ蒸発実験やアーク放電実験で生じるすすの研究からその中にC₆₀とC₇₀とが多量(約10%程度)に含まれていることが明らかになりC₆₀とC₇₀などの混合物がトルエン、ベンゼン、一流化炭素などの溶媒から抽出された。C₆₀やC₇₀などの分離はカラムママトグラフにより行われ精製された。

C₆₀分子は60個の炭素原子からなり直径0.71nmのサッカーボール状の中空球で、12面の5角形と20面の6角形から構成されている。1つの炭素は2枚の6角形と1枚の5角形との共有点に位置し全ての炭素60個は等価である。しかし、炭素原子間の結合距離と結合角はそれぞれ0.140nm(6角形どうしの共有稜)と0.146nm(6角形と5角形の共有稜)の2種及び60度(6角形)と72度(5角形)の2種がある。C₇₀分子も12面の5角形と25面の6角形から構成されているが、ラグビーボール状に扁平である。短軸方向は僅かに瓢箪状にくびれていて赤道半径は0.694nmで太いところは0.699nm、長軸直径は0.780nmである。C₇₀分子中では5種類の炭素が区別されこれらの炭素間距離には8種類考えられる。長いものは5角形と6角形の共有稜で0.146~0.147nm、短いものは6角形どうしの共有稜0.137~0.141nmである。C₆₀やC₇₀以外のフラーレンについてもこれからその詳細な姿が徐々に明らかになるであろう。

フラーレンC₆₀結晶はC₆₀分子がファンデルワールス力で結合した分子性結晶であり、常温常圧下ではfcc構造(格子定数1.4198nm、密度1.672g/cm³)が安定とされている。分子間最短原子間距離は約0.29nmとなり、同じ様にファンデルワールス結合した黒鉛の層間距離0.335nmに比べたらだいぶ短くなっている。分子性結晶としては

熱的安定性も大きく真空中で600°C位まで大きな変化は見られない。一方、C₇₀結晶はhcp構造(a=1.05nm、c=1.722nm)で軸比は稠密充填の理想値(1.633)にほぼ等しく、密度は1.74g/cm³程度である。

また、1991年4月にはアルカリ金属をドーブしたC₆₀結晶が報告されて以来、この方面での研究も活発である。地球物質の中にもフラーレン結晶C₆₀やC₇₀がロシアの炭素に富んだ先カンブリア紀岩石から同定され、生物発生史を研究する上でも何か新しい情報をもたらす可能性がある点で興味深い。

高圧下におかれたフラーレン結晶の挙動について紹介しよう。フラーレン結晶(フラーライトとも呼ぶ)はファンデルワールス力で結合した柔らかい結晶であるが、分子1個ずつを見るとその炭素間結合の基本はsp²混成でありダイヤモンドのそれ(sp³混成)より頑強であると考えられるためC₆₀分子間最接近炭素-炭素間距離が充分短くなる様な高圧下になるとダイヤモンドより“固く”なることが想像される。実際に計算されたC₆₀分子の常温常圧での体積弾性率はダイヤモンドのそれを遙かに越えている。参考までにダイヤモンドで440GPa、C₆₀分子で717GPaとか843GPaとかの値が既に発表されている。フラーレンC₆₀結晶の室温静水圧下での圧縮実験によれば20GPaまでは圧力P(GPa)とするとその体積弾性率(K)はK=18.1+5.7P(GPa)と近似できる。20GPaではC₆₀結晶の体積は最初の約2/3のまで圧縮される。非静水圧下では約10GPaから静水圧圧縮曲線からずれ相転移が現れる。しかし、この相転移についてはダイヤモンドへの転移とする結果(フランス派)とダイヤモンドへの転移ではなく別の未知相への転移を示す結果(複数のアメリカのグループ)の相反する報告がある。両者の結果は圧縮を受けた試料を1気圧まで解放すると大部分がアモルファス相となる点ではほぼ一致している。このアモル

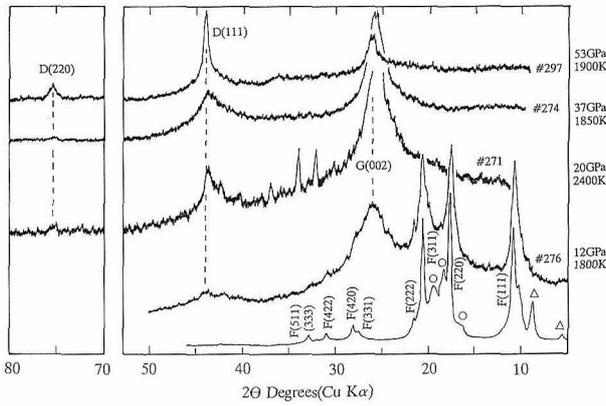


図1 フラーレン結晶 C_{60} と C_{70} の混合物とその衝撃処理回収物のX線回折図。F = C_{60} 、O = C_{70} 、G = 黒鉛、D = ダイヤモンド

ファス化の意味は (i) C_{60} 結晶が高圧下では破壊されるが、室温では反応が進まなくその途中の段階である。(ii) 高圧下では何か新しい結晶相になっているが、クエンチの過程で不可逆的にアモルファス化する。などの可能性が指摘されている。このアモルファス相の特徴についても必ずしも一致している訳ではない。これらの実験結果は出発物質の状態（例えば使用した溶媒及びその残存量など）が相当反映されているかも知れないと考えなければならぬのかも知れない。

それではフルーレン結晶に衝撃波が伝播し衝撃圧縮されるとどうなるであろうか？ 衝撃圧縮はエントロピー増加を伴う特殊な断熱圧縮であり、通常の等エントロピー断熱圧縮より更に高温の圧縮状態が実現できる。実験室で実現できる衝撃圧縮状態は種々の制約から約1マイクロ秒程度の時間に限られるが、原理的に圧力発生機構が圧力容器の機械的強度に無関係なため発生圧力限界は、利用できるエネルギーに依るだけであり比較的容易に超高压発生が可能である。

最初にフルーレン C_{60} 結晶の衝撃回収を行ない発表された結果によれば17GPaまではフルーレンが回収され、27GPa～110GPaでは黒鉛ないし黒鉛状アモルファス相が同定された。どの試料からもダイヤモンドは同定されなかった。この時の試料は0.1～0.15mmの厚みに粉末を銅容器中に入れてあった。このときの衝撃温度は110GPaで4000°Cを越え、更に粉体中の空孔の分布による局所的な温度上昇は相当なものであると考えられる。また、同定方法が回収試料のラマン分光法だけであり不充分だと思われるので、比較的低下での衝撃回収実験を試みた。この実験には一段式火薬銃が使用された。用いたフルーレン結晶は2種類で一つは市販(MER製)の C_{60} と C_{70} の混合粉末でもう一つは分子研で精製された C_{60} 結晶粉末



図2 フラーレン結晶から生成したダイヤモンドの透過電顕像写真

(99.5%以上)である。これらの粉末は多量の銅粉と混合され、加圧成形され銅ないし白金を容器中で衝撃圧縮処理した。衝撃温度を制御するため初期密度を5～8g/cm³程度の範囲で変えた。結果の一部は図1に示されているように、ダイヤモンドが同定された。また、フルーレン結晶(C_{60} も C_{70} も)は2400K(20GPa)では完全に分解したが、1800K(12GPa)及び1400K(22GPa)までは残留しかなり安定である。高い衝撃温度を受けた試料からは未知のX線回折線も現れ、その同定は今後の課題である。ダイヤモンドの収率についてふれると通常の結晶性黒鉛からはせいぜい10%程度のダイヤモンドが得られるが、このフルーレン結晶からは相当高い収率を示す。しかし、衝撃圧力を高めるとX線回折チャート上でダイヤモンドに対応するピーク強度は減少し全体的にアモルファス化が顕著になる。このアモルファス化は比較的低い衝撃温度でも起き、融解からのクエンチばかりではなく固相反応とも考えられる機構がありそうである。特に、精製 C_{60} 結晶の場合このアモルファス化がより低い衝撃圧で始まる。このような現象はフルーレン結晶が物質科学にとって新しい展開をもたらす可能性を秘めていることを暗示しているのだろうか？

最後に、分子科学研究所丸山教授グループとの共同研究の部分があることと、また1992年度所長保留費の一部が使われたことを記して感謝する。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3182	Characterlzation of Thin Plate Bi-Based Super-conductors by EPMA and Scanning X-Ray Diffracto-Microscope	末野 重穂・雪野 健 小松 啓	Chemical Designing and Processing of High Tc Superconductors 133~138, 1993
3183	The Removal and Solidification of Radioactive Iodide Ions Using a New Inorganic Anion Exchanger	小玉 博志	Proceeding of an International Conference and Industrial Exhibition on Ion Exchange Process 56~62, 1993
3184	Growth and characterization of off-cogruent LiNbO ₃ single crystals grown by the double crucible method	古川 保典・佐藤 正純 北村 健二・二反田文雄	Journal of Crystal Growth 128, 909~914, 1993
3185	Growth and Characterization of Sc ₂ O ₃ -Doped LiNbO ₃	ジョイス山本・北村 健二 井伊 伸夫・木村 茂行 古川 保典・佐藤 正純	Journal of Crystal Growth 128, 920~923, 1993
3186	イオン交換反応の微視的な視点からの解明の試み—層状態構造チタン酸塩の場合—	佐々木高義	日本イオン交換学会誌 4, 1, 53~64, 1993
3187	Dense excess electrons coupled with localized Spins in magnetic semiconductors with doubly charged donors: Eu-rich EuTe	梅原 雅捷	Physical Review B 46, 19, 12323~12334, 1992
3188	Precursor to paramagnetic centers induced in gamma-irradiated doped silica glasses	粟津 浩一・川副 博司 原田 高志・木戸 一博 井上 悟	J. Appl. Phys. 73, 4, 1664~1649, 1993
3189	Diamond Synthesis by RF Thermal Plasma CVD from Some Alcohols	細谷 郁雄・松本精一郎	Journal of CHEMICAL VAPOR DEPOSITION 1, 210~224, 1992
3190	ホモロガス相、InFeO ₃ (ZnO) _m (m: 自然数) とその同型化合物の合成および結晶構造	中村真佐樹・君塚 昇 毛利 尚彦・磯部 光正	固体物理 28, 5, 45~55, 1993
3191	Preparation of a Nonstoichiometric Sillenite -Type Phase in the System Bi ₂ O ₃ -As ₂ O ₅	渡辺 昭輝・竹之内 智 P. CONFLANT J.P. WIGNACOURT M. DRACHE J.C. BOIVIN	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 103, 57~62, 1993
3192	The growth of DyAlO ₃ single crystals by Czochralski method	関和 秀幸・森田 章二 宮沢 靖人	Journal of Crystal Growth 128, 689~693, 1993
3193	First XAFS spectra with a YB ₆₆ monochromator (YB ₆₆ モノクロメーターによる初めてのXAFS測定)	M. Rowen・Z.U. Rek J. Wong・田中 高穂 G.N. George I.J. Pickering G.H. Via G.E. Brown, Jr.	SYNCHROTRON RADIATION NEWS 6, 3, 25~27, 1993
3194	単体リンの化学	門間 英毅	化学と教育 41, 4, 261~265, 1993
3195	Optical Properties and Main-Chain Side-Chain Interactions of Quasi-One-Dimensional Organic-Inorganic Mixed Complexes	和田 芳樹・山下 正廣	Proceedings of 1st Int. Conf. on Intelligent Materials p147~150
3196	Stable field emmission and Surface evaluation of surface-processed NbC<110> tips	石沢 芳夫・相沢 俊 大谷 茂樹	Applied Surface Scieuce 67, 36~42, 1993
3197	SYNTHESIS AND STRVCTURE REFINEMENT OF SODIUM TITANOGALLATE CONTAINING ONE-DIMENSIONAL CHANNELS OF LARGE CROSS SECTION	道上 勇一・佐々木高義 渡辺 遵・藤木 良規	Mat. Res. Bull. 28, 173~178, 1993
3198	Raman Scattering Study of Ba ₂ Na Nb _{5(1-x)} Ta _{5x} O ₁₅	小島 誠治・浜崎 真一 月岡 正至・高重 正明	Journal of the physical society of Japan 62, 4, 1097~1100, 1993
3199	Fluorescence properties of fluorozirconate glasses Containing Eu ³⁺ ions	曾我 公平・牧島 亮男 井上 博之・井上 悟	Journal of Luminescence 55, 17~24, 1993
3200	Preparation of LaB ₆ single crystals by the floating zone method	大谷 茂樹・本間 茂 石沢 芳夫	Journal of Alloys and Compounds 193, 286~288, 1993
3201	New non-metallic catalysts for the synthesis of high pressure, high temperature diamond	赤石 實	Diamond and Related Materials 2, 183~189, 1993
3202	Potassium adsorption on metal and semiconductor surfaces studied by law-energy D ⁺ scattering	左右田龍太郎・速水 渉 相沢 俊・大谷 茂樹 石沢 芳夫	PHYSICAL REVIEW B 47, 11, 6651~6660, 1993
3203	Nickel in diamond: an annealing study	サイモン・ローソン 神田 久生	Diamond and Related Materials 2, 130~135, 1993
3204	PREPARATION OF NEW STRONTIUM NIOBIUM SULFIDE AND STRONTIUM TANTALUM SULFIDE	佐伯 昌宣・小野田みづ子 太田 正恒	Mat. Res. Bull. 28, 279~285, 1993

3205	Ca欠損アパタイト	門間 英毅	TECHNO NEWS TSU-KUBA 24, 17~18, 1993
3206	Infrared Optical Constants of Anodic Alumina Films with Micropore Arrays	Shinji NAKAMURA Mitsunori SAITO Li-Ferg HUANG Mitsurobu MIYAGI 和田 健二	Jpn. J. Appl. Phys. 31, 3589~93, 1992
3207	Phosphorus: An Elemental Catalyst for Diamond Synthesis and Growth	赤石 實・神田 久生	Science 259, 1592~94, 1993
3208	Characterization of Electrolytically Deposited Calcium Phosphates	山岡 信夫 門間 英毅	Phosphorus Research Rulletin 2, 21~26, 1992
3209	High-pressure structural phase transition in indium	竹村 謙一・藤久 裕司	PHYSICAL REVIEW B 47, 14, 8465~8470, 1993
3210	Naフッ素テニオライトとNaフッ素四ケイ素雲母の水熱処理による“Naセピオライト”繊維の生成	藤田 武敏・杉森健一郎 中沢 弘基	日本セラミックス協会学術論文誌 101(5), 600~603, 1993
3211	MAGNETIC PROPERTIES OF MV_6O_{11} (M = Na, Sr)	内田 吉茂・菅家 康 小野田義人	Ferrites: Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites 722~725, 1992
3212	Syntheses and Crystallographic Data of the Homologous Compounds $InFeO_3(ZnO)_m$ ($m = 1, 2, 3, 7, 11, 13, 15$ and 19) and $Fe_2O_3(ZnO)_m$ ($m = 8$ and 9) in the $In_2O_3-ZnFe_2O_4-ZnO$ System	君塚 昇・磯部 光正 中村真佐樹・毛利 尚彦	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 103, 394~402, 1993
3213	GRAIN BOUNDARY CORROSION OF Al_2O_3 AND $Y_3Al_5O_{12}$ CERAMICS BY MOLTEN SODIUM	羽田 肇・戸嶋 博昭 宮沢 靖人・三橋 武文 吉田 英一・加納 茂機 秋田 千芳・藤本 正之	Material Science Forum 126-128, 359~62, 1993
3214	ICTSによるSrTiO ₃ セラミックスの界面準位の研究	田中 順三	太陽誘電技報“NEEDS & SEEDS” 9, 11~15, 1993
3215	Oxygen Self-Diffusion in single and Polycrystalline Ytterbium Iron Garnet	羽田 肇・渡辺 明男 北見 喜二・白崎 信一	Defect and Diffusion Sorum 95-98, 1065~1170, 1993
3216	Low energy D ⁺ scattering from clean and alkated TiO ₂ (110) surfaces	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・石沢 芳夫	Surface Science 285, 265~274, 1993
3217	Interaction of alkali halides with metal and semiconductor surfaces studied by low-energy D ⁺ scattering	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・大谷 茂樹 石沢 芳夫	Physical Review B 47, 7, 4092~4095, 1993
3218	Alkali-metal adsorption on the Si(100) surface studied by low-energy D ⁺ scattering	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・石沢 芳夫	Physical Review B 47, 15, 9917~9920, 1993
3219	An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond	サイモン・ローソン	J. Appl. Phys. 72(8), p3967~3973, 1993
3225	GRAIN BOUNDARY PROPERTIES IN SrTiO ₃ CERAMICS	神田 久生 伊藤 憲治・柴垣 茂樹 羽田 肇・田中 順三 白崎 信一	Materials Science Forum 126-128, 177~180, 1993
3226	INTERFACIAL ENERGY STATE OF GRAIN BOUNDARIES IN SOME ELECTRONIC CERAMICS	田中 順三・羽田 肇 菱田 俊一・渡辺 明男 秋田 千芳・大橋 直樹 田中 滋	Materials Science Forum 126-128, 741~744, 1993
3227	Ferroelectricity in Batrium Sodium Tantalate Ba ₂ NaTa ₅ O ₁₅	高重 正明・浜崎 真一 月岡 正至・清水 文直 鈴木 晴彦・沢田 正三 清 晴彦・赤石 實 山岡 信夫	Journal of the physical Society of Japan 62, 5, 1486~1489, 1993
3228	Effect of small amounts of hydrochloric acid on the synthesis of translucent sintered cubic BN		Diamond and Related Materials 2, 1160~1163, 1993
3229	インテリジェント構造材料	三友 護・池上 隆康	セラミックス(インテリジェント材料特集) 28, 6, 554, 1993
3220	Magnetization and spin correlation of two dimensional triangular antiferromagnet LuFe ₂ O ₄	飯田 潤三・田中みどり 中川 康昭・船橋 達 君塚 昇・竹川 俊二	Journal of the Physical Society of Japan 62, 5, 1723~1735, 1993
3221	Growth of gadolinium indium gallium garnet (GInGG) single crystal by the floating zone method	川田 正之・戸嶋 博昭 宮沢 靖人・森田 章二	Journal of Crystal Growth 128, 1011~15, 1993
3222	AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY OF MANGANESE ZINC FERRITES: ELECTRON BEAM EFFECT TO THE GRAIN BOUNDARIES	秋田 千芳・関口 象一 藤本 正之・羽田 肇 田中 順三	Materials Science Forum 126-128, 105~108, 1993
3223	CHEMICAL STATE ANALYSIS OF GRAIN BOUNDARIES OF Bi ₂ O ₃ -DOPED ZnO VARISTORS	田中 滋・高橋 研 秋田 千芳・羽田 肇	Materials Science Forum 126-128, 109~112, 1993
3224	CONDUCTION PROPERTIES OF INTERGRANULAR PHASE IN SrTiO ₃ -Bi ₂ O ₃ CAPACITORS	田中 順三・伊藤 憲治 柴垣 茂樹・田中 順三 秋田 千芳・田中 順三 羽田 肇	Materials Science Forum 126-128, 117~120, 1993
3230	ナノスペースラボ	田中 順三・高橋 研	金属 7月 59, 1993
3231	素機能	大串 秀世・田中 順三	金属 7月, 45, 1993

3232	Photo-Generation and Annihilation Processes of Mid-Cap states in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes	和田 芳樹・松下 信久 山下 正広	Synthetic Metals 3395, 1993
3233	Analysis of the NbC(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Al surface structure by impact-collision ion-scattering spectroscopy	速水 涉・左右田龍太郎 相沢 俊・大谷 茂樹 石沢 芳夫	Physical Review B 47, 20, 13752, 1993
3234	破壊機構の解明	田中 英彦・板東 義雄	(単行本) ファインセラ ミックス次世代研究開発の 軌跡と成果 1277, 1993
3235	Solidification of Iodide Ion by Reaction with Bi ₂ O ₃	小玉 博志	日本化学会欧文誌 65, 3011~3014, 1992

運営会議

2月21日、第127回運営会議が、

- 1) 平成6年度予算(案)について
- 2) 平成6年度業務計画について

の議題で開催された。

研究会

1月21日、第63回結晶成長研究会が「Si単結晶；酸素の偏析係数とその決定法」の議題で開催された。

1月27日、第9回マルチコアプロジェクト新物質探索研究会が「YBCO超電導体の構造及び熱化学」の演題で開催された。

2月10日、第1回ペロブスカイト研究会が「強誘電体における電解誘起厚電効果」の演題で開催された。

2月24日、第64回結晶成長研究会が「フォトリフラクティブ結晶の応用における材料の問題点・材料へのフィードバック(2)」議題で開催された。

2月25日、第31回高融点化合物研究会が「FZ育成における結晶性と高温硬度の関係」の議題で開催された。

海外出張

第4研究グループ主任研究官松井良夫は、「日米超電導ワークショップに出席・講演」のため平成5年12月4日から平成5年12月10日までアメリカ合衆国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官関根利守は、「超高压発生

技術に関する研究討議及び現状調査」のため平成5年12月7日から平成5年12月16日までカナダ及びアメリカ合衆国へ出張した。

超高压カステーション主任研究官谷口尚は、「超高压発生技術に関する研究討議及び現状調査」のため平成5年12月7日から平成5年12月16日までカナダ及びアメリカ合衆国へ出張した。

未知物質探索センター総合研究官君塚昇は、「希土類元素を含む多元層状酸化物の熱安定性と結晶構造の決定と単結晶化の研究」のため平成5年12月8日から平成5年12月15日まで大韓民国へ出張した。

未知物質探索センター研究員中村真佐樹は、「希土類元素を含む多元層状酸化物の熱安定性と結晶構造の決定と単結晶化の研究」のため平成6年1月20日から平成6年2月9日まで大韓民国へ出張した。

超高压カステーション主任研究官谷口尚は、「炭酸塩-ダイヤモンド相平衡の研究」のため平成6年1月27日から平成7年1月26日まで連合王国へ出張した。

研究所の一般公開について

平成6年度の科学技術週間は、4月18日(月)から4月24日(日)までの7日間で開催されます。

当研究所では、4月22日(金)に所内一般公開を行います。

受賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
泉 富士夫	日本結晶学会賞	TOP中性子回折による高温超伝導体の構造解析	平成5年11月19日
松井良夫 室町英治 堀内繁雄	日本表面学会論文賞	変調構造を有するビスマス系複合酸化物の表面構造の高分解能電顕観察	平成5年12月1日

発行日 平成6年3月1日第144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