

無機材研ニュース

第24号

昭和48年12月

結晶構造解析における電子計算機の役割

固体内における原子の配列を求めるためにはX線、電子線、中性子線、分光学的方法など種々の方法が長短相補って用いられるが、そのうち最も基本的なデータを与えるX線の分野においても、電子計算機の占める役割りは非常に大きい。

X線による結晶構造解析の手順は大きく分けて次の二つになる。

1. 結晶の格子定数を求め、空間群を決定し、指数 hkl の位置の回折強度 $I(hkl)$ を測定し、それにローレンツ因子、偏光因子の補正等を行なって、結晶構造因子 $|F(hkl)|$ の観測値を求める。
2. 上で得られた $|F(hkl)|$ の観測値（普通、数百ないし数千）をもとにして、種々の仮定や計算を行ない、位相を求めてフーリエ変換を行なって電子密度分布を計算し、それから原子座標を求める。求められた原子座標等を最小二乗法で精密化する。それをもとにして原子間距離、結合角等を計算する。

ここに述べた段階1では、四軸型単結晶自動回折装置によるデータの収集が行なわれ、2では、中型ないし大型の電子計算機による解析が必要となる。

四軸型単結晶自動回折装置

この段階におけるデータの収集はX線カメラも用いるが、現在ではこの装置が主流である。当研究所にも本年3月に理学電機製の装置が入り、制御用小型電子計算機は富士通のFACOM-REで記憶容量は8K語である。四軸というのは、ゴニオメーター部に結晶の方位を定める軸が3軸あり、カウンターの回転軸が1軸あることによる。入力データとして結晶の格子定数、X線の波長その他を与え、小型電子計算機で、ある指数 hkl の場合の設定位置を計算し、四軸を自動的に所定的位置に持ってゆき、走査し、積分強度から $|F(hkl)|$ への処理を小型電子計算機で行なって結果を印刷やパンチする。

中型ないし大型の電子計算機による解析

昨年10月、当研究所に富士通のFACOM270-20が設置された。これは中型のうちでも小さい方であるが、そ

の後関係者の努力によって結晶解析プログラムも逐次整備され、パラメーターの数が特に多いもの以外は、当研究所でも結晶解析が可能になり、二三の結果ができています。

使用するプログラムは、フーリエ合成による電子密度分布の計算、最小二乗法による原子座標および熱振動因子の精密化、原子間距離や結合角の計算、直接法による位相決定等である。また、最近ではXYプロッターがそなえられ、結晶構造の任意の方向からの投影図も自動的に画けるようになった。写真にはフーリエ合成プログラムによるBaWO₄の高压相のb軸に平行な投影図を示す。

これらのプログラムの入力には $|F(hkl)|$ の観測値の他に、空間群の対称操作、構成原子の散乱因子の表など種々のデータが必要である。また、計算の実行も、フーリエ合成の結果を見て、その出力データで最小二乗法を行ったり、最小二乗法で精密化されたパラメーターを使って再びフーリエ合成を行ったりして、途中で思考過程をはさみながら逐次精密化して行くことが多い。

測定から解析までを全く自動化するという点には人はずぐ考えがおよぶが、簡単な場合は別として、要所要所やはり人間が判断しないと間違った結果を出したり、無駄な計算を多くすることになりかねない。

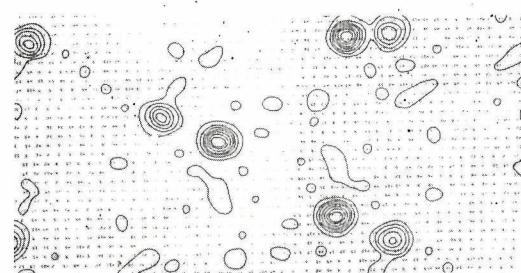
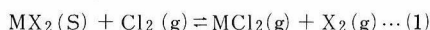


写真 BaWO₄の高压相の結晶の電子密度分布のb軸に平行な投影図。(部分)

単位胞の中を細かく分割し、各点における電子密度を数値で印刷し、等高線を手で書き入れたものである。

化学輸送法による不定比化合物の結晶育成

単結晶の育成や物質の精製手段として、しばしば用いられる化学輸送法の原理は、次のように説明される。ある固体物質 (MX_2) に輸送剤 (例えば塩素) を加えると式(1)の反応が起る。



この系に温度勾配があれば、温度 T_1 側と T_2 側では、それぞれの平衡定数に相当した各分子種の濃度を示す方向に反応が進行する。それゆえ、 T_1 側では式(1)の反応が右に進み、 T_2 側では、それよりも左に進むために固体 MX_2 は T_1 側から T_2 側へと運ばれる。この時運ばれる方向は、式(1)の反応のエンタルピー変化の正負に依存する。このように化学輸送を行なわせる条件としては、目的とした物質 (MX_2) 以外の分子種は、すべて気体であること、反応のエンタルピー変化が零でないこと、平衡定数が極端に片寄った値をとらないことなどの条件がある。また、この方法は、比較的低い温度で手軽にできるために物性測定などの単結晶を得る方法として、近年特に盛んに行なわれるようになった。しかし、この方法で作られた結晶にもいくつかの問題点がある。第1に輸送剤が共存するために結晶への不純物となることは、避けられない。第2に出発物質として用いた粉末と輸送された結晶が同じ試料と考えてよいかどうかである。特に不定比化合物においては出発物質と結晶の組成が同じであるか否かは、かなり重要な問題となってくる。最近のいくつかの報告は、不定比化合物において、出発物質と結晶の間の組成に相異のあることを示している。われわれは、広い固溶範囲を持つ不定比化合物 V_3S_4 および V_5S_8 の単結晶を化学輸送法で育成し、出発物質と結晶の組成変化の関係を明らかにした。この結果を以下に簡単に説明する。不定比化合物 MX_2 を封管の化学輸送法により結晶を育成する場合、系内の X_2 分圧 (ここでは硫黄分圧) は、式(1)の平衡定数によるのではなく、 MX_2 の平衡 X_2 分圧 ($P_{\text{X}_2}^{\text{MX}_2}$) に支配される。また、式(1)の平衡定数が比較的小さくて、 $P_{\text{X}_2}^{\text{MX}_2}$ が大きい値を持つ場合 ($P_{\text{X}_2}^{\text{MX}_2} \gg P_{\text{MCl}_2}$) には、管内の X_2 分圧は一様になっている。すなわち、 T_1 側と T_2 側の X_2 分圧が同じであるために T_2 側で結晶が析出する場合には T_1 側と異なった組成 ($\text{MX}_{2\pm x}$) で析出する。ある条件下で結晶は出発物質と異なった相として析出することもあり得る。実際に硫黄過剰側の V_3S_4 相を出発物質とした時、ある温度勾配下で析出する結晶は V_5S_8 相となる。このように V_3S_4 相の平衡硫黄分圧をもとにして、望みの組成の結晶を得ることに成功した。ここで、組成変化の方向を決める要因は、式(1)の ΔH の正負であり、組成変化の

大きさを決める要因は次のようなものであることが判明した。

- (a) $P_{\text{X}_2}^{\text{MX}_2}$ の温度依存性
- (b) MX_2 の自由エネルギー表面の平さ
- (c) 出発物質と結晶生成場所の温度と温度差
- (d) 出発物質と結晶の量的比

しかし、いくつかの問題点は残る。 V_3S_4 あるいは V_5S_8 に塩素を加えた系では、 $P_{\text{X}_2}^{\text{MX}_2} \gg P_{\text{MCl}_2}$ の条件が成立したが他の輸送剤を用いた場合、あるいはより一般的に他の物質の結晶育成において、上述のことがすべて該当するわけではない。このように不定比化合物を封管の化学輸送法により結晶を育成する場合、その組成変化は避けられない。それゆえ、この結晶を用いて種々の物性測定をする前に次のような処理をする必要がある。すなわち、結晶を規定された温度と雰囲気中でアニールすることにより平衡な状態に返さなければならない。またこの操作は、不純物として結晶中に含まれている一部の輸送剤の除去にも役立つと思われる。



写真 化学輸送法により育成した V_5S_8 の結晶

炭化けい素国際会議に出席して

第3研究グループ総合研究官 田中 広 吉

7月中旬米国のマイアミビーチで開催された「炭化けい素国際会議」に招へいされ、当研究所で行なった仕事を発表するとともに各国におけるSiCに関する最近の研究成果や応用の動向などを知ることができた。

この国際会議は不定期で、Boston(1959)で開かれたのが最初で、ついでPen.State.Univ. (1968)で開かれ、今回のMiami Beach (1973)が第3回目である。

会議は1.結晶成長および単結晶の育成

2.結晶構造(含欠陥)解析および発光現象

3.耐熱、耐火材料としての応用

4.半導体としての応用

5.ニュース・速報

の5部門について約75件の発表があり、世界各国から約100名の出席者があった。日本からは当研究所の旧SiC研究会のメンバーとして尽力された鈴木教授(東工大)、山田教授(静岡大)、富田教授(埼玉大)と私の4名が参加した。

小人数であるかわり、全員が同じホテルに宿泊し、会議以外のロビーや食堂でも、自由に意見の交換ができる雰囲気であり、なかにはホテルの裏の海水浴場で議論する風景も見られるなどで密度の高い収穫をあげることができた。

発表論文についてはAbstractsがあり、また来年早々にSouth Carolina大学の出版物としてProceedingsも発行される予定であるので、詳細を省き全体の傾向を拾ってみると次のようであった。

結晶成長に関しては、エピタキシャル成長の報告が非常に多かった。これは昇華再結晶方法が大型SiC単結晶をうるノルマルな行き方であるが、この方法はいわゆる“出たとこ勝負”で結晶の大きさ、多形、欠陥などのコントロールに難点がある。そこで、より低温で育成ができしかもある程度コントロールしやすいエピタキシャル成長に関心がむけられたためである。しかしこの方法も双晶を含みやすいなどの欠点があり、半導体用大型単結晶の育成は依然として問題が残されている感が強かった。

結晶構造解析では、多形の成因、多形の転移、結晶内部の転位などに対する実証や考察が発表され、基礎的現象の解明が少しづつ明らかとなってきたが、前回の会議以来飛躍的に進歩したという発表は少なかった。SiC焼結体中の多形の発見方法として、薄片(1μ厚)を650KV電子顕微鏡で透過で観測し、その成長模様ステップの高さを測定し、これにX線解析を併用して長周期構造を

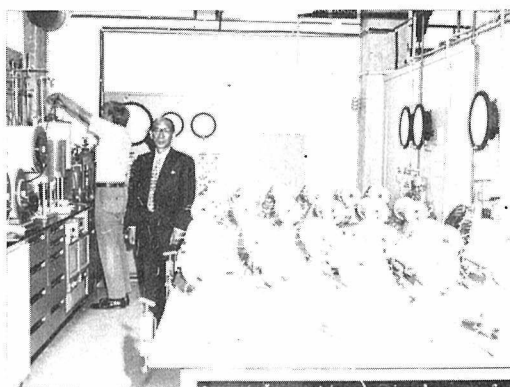
解析する手法は実験方法として目新しいものであった。

耐熱、耐火材料としては、ホットプレス、反応焼結、気相熱分解などによって高密度でしかも寸法精度の高い成形品をつくり、これを小型ガスタービン用ブレードや効率のよい熱交換器などに応用する試みが発表され、従来の耐火煉瓦製品よりさらに精密な工業用耐熱部品を製造する技術が著しく進歩していた。

半導体材料としては、発光ダイオード、ショットキー・バリア・ダイオード、コールド・カソード・デバイス、サーミスター、電子放射素子などへの応用が試みられ、その発表があった。しかしこれを工業化するためには、安価な大型単結晶の入手、デバイスへの加工技術などに問題点が多くまだまだ試作の段階であった。

帰途、Stony Brookに新設されたニューヨーク大学、Irvineに新設されたカルフォルニア大学およびGaithersburgに移転したピュロー・オブ・スタンダード(NBS)を見学する機会をえた。

両大学はいずれも創設まもないので、新興の意気にあふれ、はつらつとした雰囲気のもとで、新しい現象を見出して学会に問うという意気込みで、精力的に研究にはげんでおり、一方NBSはその性質上、信頼度の非常に高い物理、化学定数の測定、再現性のよい試験方法の確立、キャラクタライズされた標準物質の合成などに、じつくりと年を入れた仕事をすることによって社会に問うという態度で研究を進めているのが対照的でもありかつ印象的でもあった。



写真

水熱合成炉室

Dept. Earth and Space Science,
State University of New York
at Stony Brook.

第3回国際焼結円卓会議に出席して

第11研究グループ総合研究官 下平高次郎

この国際会議があまり日本でよく知られていないのは、まだ発足してから3回目に過ぎず、開催地がユーゴスラビアという地理的条件にもよると思われる。

第1回は1969年8月、第2回は1971年9月、場所はいずれもアドリア海に面したヘルセク・ノビで開催され、世界中から焼結の研究者が多数参加したとのことである。

今回は同じ場所で9月3日から8日まで開かれ、参加者は108名で、レポートの数は64件に達した。

人口7,000人に満たないこの町は、細長い入海に面し、背後は約1,700mぐらゐの山が迫り坂道が多い。地中海気候のせいほぼほとんど雲を見ることがないほど快晴の毎日、日ざしは強いが湿気がないので木陰は涼しい。

南スラブ族特有の陽気さと自由を謳歌する気風は多分このような南国的な気候風土に培われたものであろう。

非同盟中立を堅持しイデオロギー上はソビエト連邦ブロックと一線を画しているこの国は目下のところ観光事業に力をいれている。

観光地のせいと比較的よく英語は通じるし住民は素朴なのであくどいことをされる心配はまずない。当地までの交通の便はよくない。約20km北西にあるドブロブニク空港からバスかタクシーを利用するが、現地通貨との交換などで手間どると白タクのお世話にならざるを得ないだろう。

会議の参加者はユーゴスラビアが最も多く、ソビエト連邦、アメリカ合衆国の順であった。しかし実際に報告する段になるとソビエト人の欠席の多いのには驚かされる。会議の公用語は英語とロシア語で、同時通訳がイヤホンで聞かせる。だが、これにも問題はある。たとえばロシア語で質問され、それが同時通訳されても質問を受けた人はその内容が全くわからないという場面がしばしばあった。そのような時は直接英語で質問することによってその意味がやっと伝えられるという状況で、国際研究集会運営の難しさを感じさせた。

焼結研究者ならば知らぬ人がいないほど有名なクチンスキー教授をはじめ、バスク教授、レーネル教授などのアメリカ合衆国からの参加者がほぼ会議の主導権を握った。それに対してソビエト連邦側からは有名なサムソノフ教授が出席し、焼結の一般論を講演した。かれは電子の移動を焼結現象の尺度とすることおよび非平衡の熱力学の応用などが今後の重要課題になり得ることを示唆した。

最も興味をおぼえたのは、レーネル教授が活性化焼結という言葉の使用を止めようと提案したことである。つ

まり、活性化焼結と呼ばれている現象にもいろいろありそれらを一括して活性化焼結と呼ぶのは科学的でないという論旨である。

焼結の定義から講演する人もおり、曖昧なことが多いわれわれ日本人から見ると、何と融通のきかぬ考え方と見がちであるが、やはり何となく、思考力の深さを感じさせる。

また、かれらの焼結研究のあり方に対する自己批判的な論文もあった。それによると焼結の理論ほど現実に役立たないものはないという。その原因は理論があまりにも難解であることと、現場の技術者が理論を理解しようと努力しないことだそうである。

今一つ理論を信用しなくなった原因として、数少ない測定結果から数多くの断定的な重要な結論を引き出している傾向が強いことがあげられた。

焼結における物質移動が拡散によるものか塑性流動によるものか釈然としない点は、この会議においても活発に議論されたが、残念ながら明確な結論は得られなかった。

全般的に感ぜられることは、実験結果をうまく説明できる新しい理論の模索が多いということである。実験方法として特に目新しいものが見られなかったのは少し淋しい気がした。

焼結研究の難しさを身に滲みて感じ、とても尋常な手段と考察では歯が立たないと思うと同時に何とか焼結の学問体系を確立してみようという意欲が入り交った複雑な気持ちで帰国した。この会議出席のため研究所内外の多くの人々の御協力を得た。ここに深く感謝の意を表する次第である。



写真 ユーゴスラビア、ドブロブニクの夕景

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
Bildung des ferromagnetischen Fe ₂ S ₃	山口成人・和田弘昭	Z. anorg. allg. chem. 397 222 (1973)
Phase transition of V ₆ O ₁₃	川田功・中野みつ子 佐伯昌宣・石井紀彦 君塚 昇・中平光興	J. Less-Common Metals.
VLS機構による窒化アルミニウム単結晶の成長	石井敏彦・佐藤忠夫 岩田 稔	鉱物学雑誌 11 3 127 (1973)
電気化学的方法によるgreigiteの合成	毛利尚彦	鉱物学雑誌 11 3 127 (1973)
BeO粉末の湿潤熱と焼結性	池上隆康・松田伸一 鈴木弘茂	窯業協会誌 81 8 324 (1973)
硫酸塩を仮焼して得たBeO粉末の表面構造	池上隆康・森 泰道 松田伸一・鈴木弘茂	窯業協会誌 81 9 379 (1973)
The Effect of Oxygen Impurity on High Temperature Thermal Conductivity of AlN	田中高穂・酒井利和 岩田 稔	窯業協会誌 81 9 399 (1973)
X-Ray Topography and EPMA Studies of Synthetic Quartz	本間 茂・岩田 稔	J. Cryst Growth. 19 125 (1973)
Electron Spin Resonance of Cr ³⁺ at Tetrahedral Sites in Phenacite(Be ₂ SiO ₄) Single Crystals	月岡正至・小島弘直	J. Phys. Soc. Japan 35 3 818 (1973)
Positron Annihilation in Sintered and Powdered WO ₃	野口正安・千葉利信	J. Phys. Soc. Japan 35 945 (1973)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
無機材料の欠陥構造	堀 内 繁 雄	日本電子顕微鏡学会	9月6日
フラックス法によるYAG単結晶の成長機構	小 松 啓・進藤 勇 宮 沢 靖 人	人工鉱物討論会 結晶成長 国内会議 合同学術講演会	9月6日
Grain Growth During Hot-Pressing	下平高次郎・田賀井秀夫 木村脩七・安田英一	International Team For Studying Sintering	9月6日
ZrS ₂ とNbS ₂ 単結晶の化学輸送法による育成	藤 木 良 規・石 沢 芳 夫 井上善三郎	結晶成長国内会議	9月6日
溶融状態における白金とその冷却固化物について	貫 井 昭 彦・田賀井秀夫	結晶成長国内会議	9月6日
電子線加熱によるmackinawite(FeS)のgreigite(Fe ₃ S ₄)を経てPyrrhotite(FeS)への相変態	堀 内 繁 雄	結晶成長国内会議	9月7日
α-Si ₃ N ₄ の合成について	三 友 護・田 中 順 三 田 中 広 吉	人工鉱物討論会	9月8日
気相反応法によるSi ₃ N ₄ の合成	木 島 弼 倫・瀬 高 信 雄 田 中 広 吉	人工鉱物討論会 結晶成長 国内会議 合同学術講演会	9月8日
SnS ₂ (berndtite)の層構造	井上善三郎・石 沢 芳 夫 藤 木 良 規	人工鉱物討論会	9月8日
Growth of SiC Single Crystals from Silicon Vapor and Carbon	田 中 広 吉・猪 股 吉 三 井上善三郎・大田正恒	International Conference on Silicon Carbide-1973	9月17日
A New Polytype of Silicon Carbide 21T	田 中 広 吉・井上善三郎 小 松 啓・猪 股 吉 三	International Conference on Silicon Carbide-1973	9月18日
高温高压下におけるダイヤモンドのエッチング トリジマイト生成における水素ガスの効果	小 松 啓・山 岡 信 夫 広 田 和 土・貫 井 昭 彦 若 桑 睦 夫・下平高次郎	日本鉱物学会 日本鉱山地質 学会 日本岩石鉱物鉱床学会	10月4日 10月5日
Orpiment(As ₂ S ₃)結晶の成長過程	藤 木 良 規・長谷川 泰	日本鉱物学会	10月5日
酸化マグネシウムの精製(1)	森 泰 道	日本化学会	10月12日
ランタンヘキサボライドのL.E.E.Dによる表面 観察	大 島 忠 平・並 河 一 道 河 合 七 雄	応用物理学会	10月17日
少量のAsを含むアモルファスSeの赤外透過スペ クトル	大 坂 俊 明	応用物理学会	10月17日
カルシウムヘキサボライド(CaB ₆)表面のESCAに よる観察	青 野 正 和・河 合 七 雄 河 野 省 三・奥 沢 誠 佐 川 敬	応用物理学会	10月17日
ランタンヘキサボライドの蒸着膜(I)	大 島 忠 平・堀 内 繁 雄 河 合 七 雄	応用物理学会	10月18日
ランタンヘキサボライドの蒸着膜(II)	大 島 忠 平・河 合 七 雄	応用物理学会	10月18日

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
SnS ₂ のフォトルミネッセンス	葛 葉 隆・江 良 皓	応用物理学会	10月18日
ピストンシリンダー形式装置の多段化	石 沢 芳 夫	高圧討論会	10月19日
欠陥を含むチタン酸鉛の強誘電体⇌常誘電体転移と誘電特性	福 長 脩・藤 田 武 敏	応用物理学会	10月19日
多結晶MgOのextrinsicな酸素拡散	山 村 博・白 崎 信 一		
	掛 川 一 幸・高 橋 絃 一 郎	応用物理学会	10月19日
BNのhex ⇌ cub 転移	白 崎 信 一・栗 山 正 明		
	山 村 博・掛 川 一 幸	高圧討論会	10月20日
高圧転移と結晶化学	佐 藤 忠 夫・福 長 脩	高圧討論会	10月20日
GaNbO ₄ の高圧相転移	岩 田 稔 脩	高圧討論会	10月21日
	福 長 脩・蔵 田 和 士		
貫入粘度計によるガラスの粘度測定の見直し	田 村 脩・蔵 田 和 士	日本レオロジー学会	10月23日
AINについて	若 桑 睦 夫	日本学術振興会 第125委員会	10月26日
	渡 辺 昭 輝		
	江 良 皓		

★ MEMO ★

前田科学技術庁長官当研究所を視察

11月5日、前田佳都男科学技術庁長官は筑波研究学園都市視察の一環として、当研究所に在所され、田賀井所長の案内で光学顕微鏡室、電子回折室および高圧力実験室などを約2時間にわたり視察された。

運 営 会 議

10月11日、第45回運営会議が「昭和49年度予算の概算要求について、再編成研究グループの研究課題について」の議題で開催された。

研 究 会

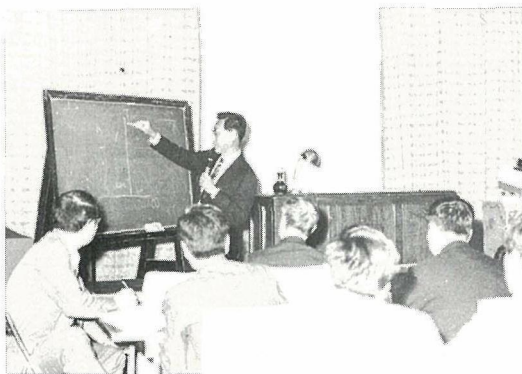
焼結研究会（第8回）、10月12日、「太陽炉とその利用について一名古屋工業技術試験所 野口哲男氏、超耐火物研究所における太陽炉による高温研究について、ピレーネ山の45m太陽炉の現況についてフランス国立超耐火物研究所 Dr. Alain J. Rouanet」の議題で講演が行われた。

硼化ランタン研究会（第2回）、10月23日、「無機材質の構造について一渡辺得之助氏、高圧・焼結について一大阪大学 小泉光恵教授」の議題で講演が行われた。

第2回研究発表会開催さる

昭和47年度において、当初の研究目標を達成した第4研究グループ（窒化アルミニウム：AlN）、第5研究グループ（硫化鉄：FeS）および第6研究グループ（鉛ペ

ロブスカイト：PbMoO₃）の研究成果の発表会が、10月29日（月）、蔵前工業会館5階ホールで開かれ、本研究所の研究員はもとより、他の研究所、大学、民間等の研究者が多数参加した。



第2回研究発表会

受 賞



当研究所第4研究グループの山口成人総合研究官は、多年にわたり物質構造解明の研究に努めよく可変電圧式電子回折装置を完成した実績により、11月22日紫綬褒章を受賞した。

発 行 日
編集・発行

昭和48年12月1日 第24号

科学技術庁無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電 話 0298-57-3351