

無機材研ニュース

第164号

平成9年7月

目 次

磁性体 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の構造相転移	1
新プロジェクトの紹介1 第三世代光源(SPring-8)を利用した材料の超精密解析に関する研究	4
新プロジェクトの紹介2 微小重力下における核形成制御に関する研究	5
新プロジェクトの紹介3 外的条件により自己変性する材料に関する基礎的研究	6
戦略的基礎研究 ダイヤモンドー有機分子の化学結合形成機構と制御に関する研究	7
一特許紹介ーインプラント用材料	8
外部発表(投稿)	9
メ モ	10

磁性体 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の構造相転移

第11研究グループ

主任研究官 菅家 康



1. はじめに

Ti から Cu までの酸化物は、多様な電気伝導性磁性を示し、温度、圧力の変化により、しばしばその性質が一変する。多様な性質、温度圧力への敏感さを説明するために、d バンド幅 W と d 電子間のクーロン反発 U との競合 (モットーハバード型、 $W > U$ で金属)、d 軌道と陰イオンの p 軌道との混成 (電荷移動型、軌道間の電位差が小さいほど金属伝導に有利) 等の概念が提唱されてきた。Ti に近づくほどモットーハバード型、Cu に近づくほど電荷移動型モデルに合うとされるが、単独モデルで物性が説明できる例は少ない。Ti に近い Mn のペロブスカイト関連酸化物、 $(\text{La}, \text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の常磁性絶縁体ー強磁性金属転移では、酸素の p 軌道を介した二重交換相互作用が主役となる。電荷移動型モデルでは酸素の 2p 軌道の正孔が伝導を担うが、電子ドーパ Cu 酸化物超伝導体では d 電子が担う。電気伝導性磁性を支配する種々の要因が、ある意味でどنگりの背比べ状態に近いことが、理論研究の難しさの一因であろう。それゆえ理論研究が重要であるし、予測不能な物性を求めて物質探

索研究がかきたてられる。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は NaVO_3 融液の電解還元で発見された¹⁾。Na と O が六方最密充填構造をとり、スピネル構造と $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 構造とのホモログス構造が、磁性体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の構造となるような関係にある (図1)²⁾。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は、64.2K ($=T_c$) 以下で [001] を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示し、5K で組成式当たり $1.7\mu_B$ の自発磁化を示す (図2)³⁾。電気伝導性も異方性を示す^{3, 4)}。 T_c 以下での $\rho_{\perp}$ の急減は、秩序電子スピンによるキャリア散乱を示唆する。同型の $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ^{5, 6)}、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ ^{7, 8)} も自発磁化を示すが、共に T_c 以下で絶縁体である。磁気秩序を担いうる元素として V 以外持たない物質が自発磁化を示す例は、 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 AV_6O_{11} ($A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$) に限られ、自発磁化と金属伝導性の両立例は $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ に限られる。Ti から Cu までの酸化物を見ても、その両立例は CrO_2 、 $(\text{La}, \text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 等に限られる。モットーハバード型概念だけでは自発磁化と金属伝導性の両立は説明しきれない。 CrO_2 では全ての d 電子が磁気秩序を担うが、Mn ペロブスカイト関連酸化物では一部の

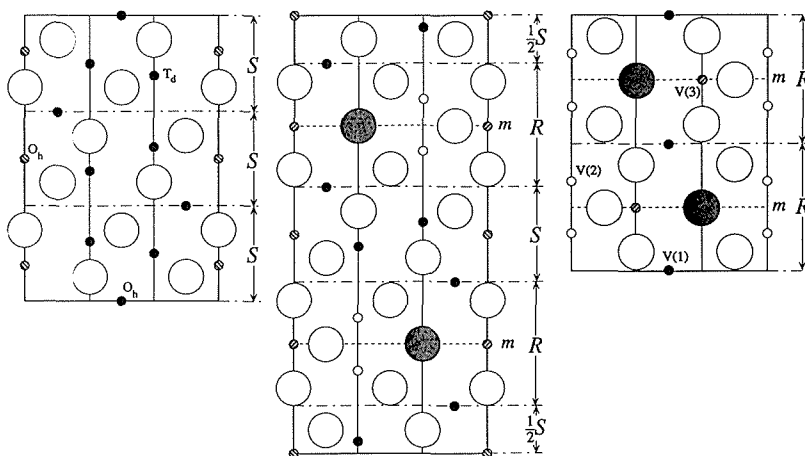


図1 MgAl₂O₄ (左、立方晶系、 $Fd\bar{3}m$ 、(111) 断面)、BaFe₁₂O₁₉ (中、六方晶系、 $P6_3/mmc$ 、(110) 断面)、NaV₆O₁₁ (右、六方晶系、 $P6_3/mmc$ 、(110) 断面) の結晶構造の比較。

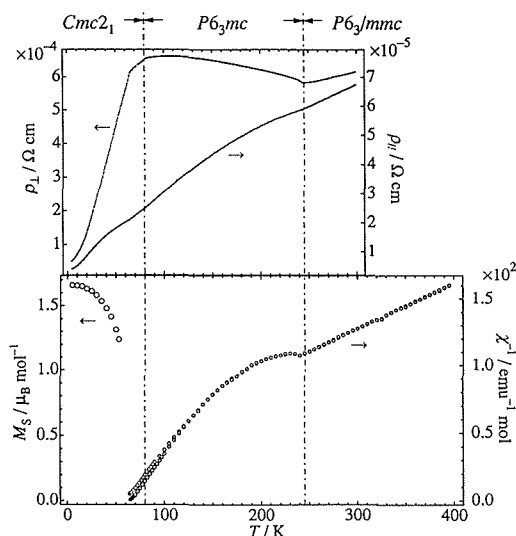


図2 NaV₆O₁₁ の電気伝導性 (上) と磁性 (下)。 $\rho_{\parallel}$ 、 $\rho_{\perp}$ は各々 [001] 方向、[001] に垂直方向の抵抗率。 M_s 、 χ は各々飽和磁化と磁化率。

d 電子が担う。前者の d 電子は磁性と伝導性を兼務するが、後者の d 電子は役割を分担する。NaV₆O₁₁ ではどうだろうか？ NMR 研究が進みつつあるが、まだ不明である。中性子回折による磁気構造決定が不可欠だが、その前に磁気秩序相の結晶構造決定が必要である。本稿の研究により、NaV₆O₁₁ は低温で二段階の二次構造相転移を示すことを見出した。

2. 実験と結果

単結晶 X 線回折から、200K (図2) での NaV₆O₁₁ の結晶構造は、対称心を欠く六方晶系 $P6_3mc$ に属することが判明し、その構造を決定した⁹⁾。30K での粉末中性子回折と粉末 X 線回折⁹⁾、そのリートベルト解析⁹⁾、20K での単結晶 X 線回折による点群判定¹⁰⁾ から、30K (図2) での結晶構造は、対称心と六方対称性を共に欠

く斜方晶系 $Cmc2_1$ に属することが判明した。今回の中性子回折からは、磁気回折は検出できなかった⁹⁾。比熱 (図3) と単結晶 X 線回折 (図4) から、 $P6_3/mmc-P6_3mc$ 転移点は242.7K、 $P6_3mc-Cmc2_1$ 転移点は80.1K と判明した (図2)¹¹⁾。

3. 考察

$P6_3/mmc-P6_3mc$ 転移は磁化率の異常、 $\rho_{\perp}$ の金属-半導体転移を、 $P6_3mc-Cmc2_1$ 転移は $\rho_{\perp}$ のもう一つの金属-半導体転移を伴う (図2)。Tc では構造相転移は起こらない。二つの構造相転移は共に二次であり、各転移で原子位置は連続的な仕方である。 $P6_3/mmc$ 相と $P6_3mc$ 相、 $P6_3mc$ 相と $Cmc2_1$ 相は平衡状態で共存しない。

$P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移の際、[001] に平行な3枚の (120) 鏡面は保持され、全原子はその鏡面に留まるが、 $z=1/4, 3/4$ の [001] に垂直な鏡面は消滅する (図5)。稜共有カゴメ格子を成す V (1) O₆ 八面体は正三角形の三量体を形成する。面共有二量体を成す V (2) O₆ 八面体は2種に分かれる。三方両錐型5配位をとる V (3) は、O (2) の正三角形面からはずれ、二つの V (3) -O (3) 結合は非等価となる。 $P6_3mc \rightarrow Cmc2_1$ 転移により、V (1)₃ 正三角形は V (1a) V (1b)₂ 二等辺三角形となる (図5)。対称心を欠く $Cmc2_1$ 相構造の詳細な議論には、単結晶 X 線回折による結晶構造決定を要する。

スピン分極の概念に基づく電子構造計算¹²⁾ によれば、 $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移では V (1) の、 $P6_3mc \rightarrow Cmc2_1$ 転移では V (2) と V (3) の深い d バンドが安定化される。対称性が低下する構造相転移は、しばしば電荷密度波の形成を伴うが、NaV₆O₁₁ では伴わない¹²⁾。概念的には、深いバンドの安定化は既存バンド分裂の分裂幅の拡大に、電荷密度波形成はフェルミ面でのバンドの分裂に当たる。 $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移に伴う $\rho_{\perp}$ の金属-半導体転移の原因は、V (1) でのキャリア密度の変化と、V (1) 三量体の無秩序電子スピンによるキャリア散乱の二つと示唆された¹²⁾。

磁気秩序相の結晶構造 ($Cmc2_1$) は対称心を欠くため、反対称相互作用により、磁気秩序を担うスピンのモーメントは磁化容易軸の [001] に平行とは限らない⁹⁾。NaV₆O₁₁ の $\rho_{\parallel}$ と $\rho_{\perp}$ は質的に異なる温度依存性を示し、巨大磁気抵抗で注目される (La, Sr)₃Mn₂O₇ の電気伝導度の異方性とは異なる。NaV₆O₁₁ の磁気構造、磁気秩序を担う d 電子とキャリアとの関係、 $P6_3mc$ 相の異常な磁化率の原因を解明したい。高温超伝導機構の解明等、理論面へ寄与できる可能性があると共に、超伝導、巨大磁気抵抗等続く、新たな物性を示す物質の発見に

つながるものと期待する。

日本原子力研究所東海研究所の船橋達氏、森井幸生氏、物質工学工業技術研究所の秋葉悦男氏、筑波大学物理学系の大嶋健一氏、喜多英治氏、重松宏武氏（現名古屋大学工学研究科）、山田整氏（現電子技術総合研究所）、松尾隆二氏、秋葉朗氏（現オムロン株式会社）、当所の加藤克夫氏、室町英治氏、泉富士夫氏、（故）磯部光正氏、内田吉茂氏、佐藤晃氏に深く感謝申し上げる。

参考文献

- 1) M.E.de Roy, J.P.Besse, R.Chevalier and M.Gasperin, J. Solid State Chem. 67, 185 (1987) .
- 2) Y.Kanke, K.Kato, E.Takayama-Muromachi and M. Isobe, Acta Crystallogr., Sect. C 48, 1376 (1992) .
- 3) Y.Uchida, Y.Kanke, E.Takayama-Muromachi and K.Kato, J. Phys. Soc. Jpn. 60, 2530 (1991) .
- 4) Y.Kanke, E.Takayama-Muromachi, K.Kato and Y. Matsui, J.Solid State Chem. 89, 130 (1990) .
- 5) Y.Kanke, F.Izumi, E.Takayama-Muromachi, K.Kato, T.Kamiyama and H.Asano, J. Solid State Chem. 92, 261 (1991) .
- 6) Y.Uchida, Y.Kanke and Y.Onoda, Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, Tokyo, p.722 (1992) .
- 7) O.Mentre and F.Abraham, J. Solid State Chem. 125, 91 (1996) .
- 8) 加藤治一, 加藤将樹, 吉村一良, 小菅皓二ら, '97 春物理学会および'97春粉体粉末冶金協会。
- 9) Y.Kanke, F.Izumi, Y.Morii, E.Akiba, S.Funahashi, K.Kato, M.Isobe, E.Takayama-Muromachi and Y. Uchida, J. Solid State Chem. 112, 429 (1994) .
- 10) Y.Kanke, H. Shigematsu, K.Ohshima and K.Kato, J. Appl. Cryst. 28, 599 (1995) .
- 11) A.Akiba, H.Yamada, R. Matsuo, Y. Kanke, T.Haeiwa and E.Kita, in preparation.
- 12) D.-K.Seo and M.-H.Whangbo, J. Am. Chem. Soc. 118, 3951 (1996) .

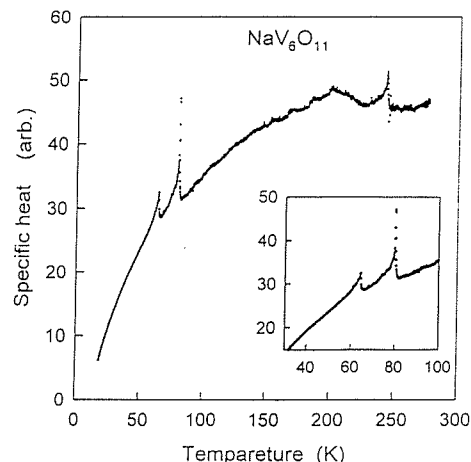


図3 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の比熱の温度依存性。

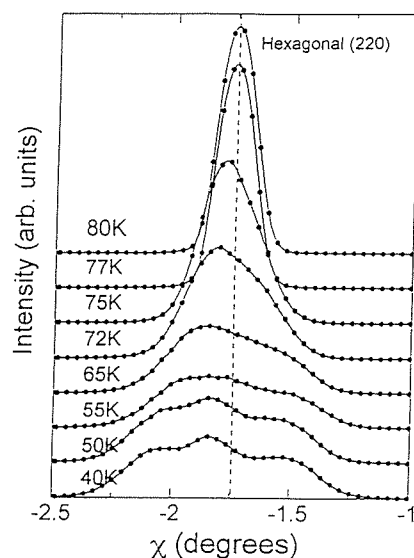


図4 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 単結晶の220回折 ($\text{AgK}\alpha$) の温度依存性。半値幅増大は $P6_3mc \rightarrow Cmc2_1$ 転移に伴う3種ドメイン形成による。

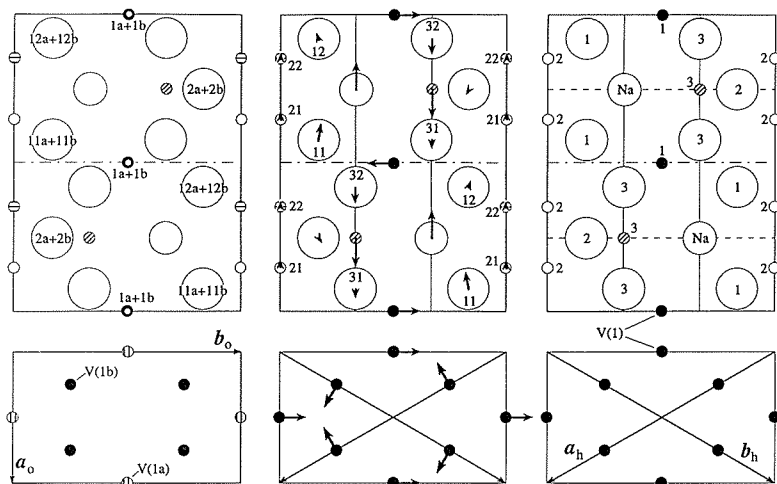


図5 右から $P6_3/mmc$ 相 (室温: $a = 5.7123(1) \text{ \AA}$, $c = 13.0974(4) \text{ \AA}$)、 $P6_3mc$ 相 (200K: $a = 5.7049(2) \text{ \AA}$, $c = 13.0796(8) \text{ \AA}$)、 $Cmc2_1$ 相 (30K: $a = 5.6814(2) \text{ \AA}$, $b = 9.9040(4) \text{ \AA}$, $c = 13.0621(5) \text{ \AA}$) の結晶構造。上は (110) 断面、下は (001) 断面 (面指数は六方晶系での指数)。中央図の矢印は $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移に伴う原子の移動を示す。

第三世代光源（SPring-8）を利用した材料の超精密解析に関する研究

超微細構造解析ステーション

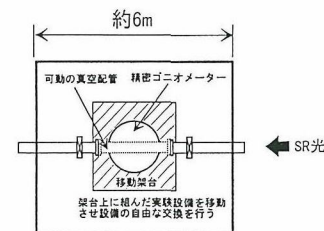
主任研究官 福島 整

航空・電子等審議会第23号答申に基づき、無機材質研究所の重点施策の一つとして平成9年度よりスタートするのが本プロジェクトである。先端材料の精密解析および高度物性研究を行う事を目的とすると同時に、放射光を利用する材料研究分野全体の発展の先導拠点とするためSPring-8にビームラインを建設して無機材質研究所および金属材料技術研究所両所の専用施設とし、専門家集団を組織するための核を形成する。

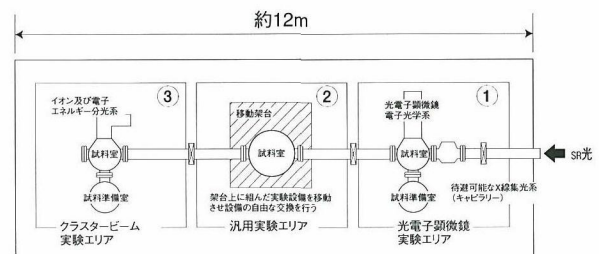
無機材質研究所が建設するビームラインは、概略を図1に示す様なものである。この計画は、すでにSPring-8側の承諾を得ており、平成10年の建設開始に向けて準備を着々と進めている。このビームラインは、様々な極限状態（高温、極低温、超高压力、超高真空、強磁場、イオンビーム、分子ビームなど）に置かれた物質に対する精密な結晶構造及び電子構造の解析、解析情報のより高度な二次元化手法の研究開発を主眼としてそのコンセプトが決められた。回折散乱の実験（励起X線のエネルギー：10～20keV領域）、価電子帯の電子励起（0.5～2keV）、軽元素から希土類などの重元素の内殻準位の電子励起（1～60keV）いずれの実験においても、高光束密度のX線が利用可能な仕様となっている。この仕様を達成するため、ビームライン自体は真空封止型リボルバーアンジュレターとYB₆₆利用分光系を含む3連タンデム型初段分光器を備えた世界でもユニークなものとなる予定である。また実験ハッチの構想を図2に示すが、

様々な利用実験に対応できるよう可動定盤を備えた仕様を予定している。これにより、利用を希望する研究者が自分たちの研究テーマに即した実験機器を持ち込む事を可能にしている。

利用研究課題として超微細構造解析ステーションではいくつかの計画を進めているが、具体的に平成9年度の大蔵原案に記載されているのは、「高分解能光電子顕微鏡」および「X線照射による材料改質の解析」の2件である。



硬X線用実験ステーション



軟X線と硬X線用実験ステーション

図2 実験ステーションの構成概略図

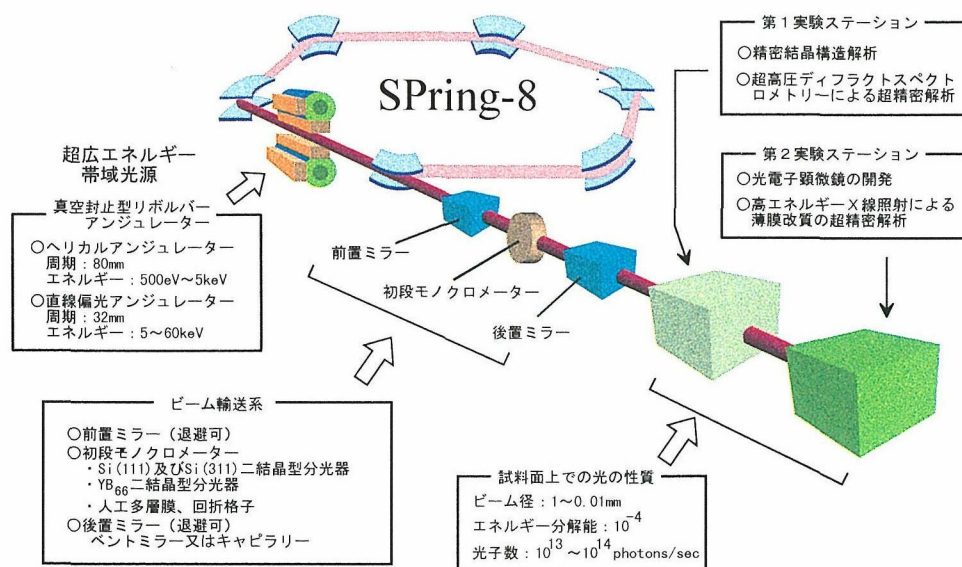


図1 SPring-8広エネルギー帯域先端材料解析ビームライン

今までになされている放射光利用光電子顕微鏡は、そのほとんどがマイクロビームを応用した走査型であることからせいぜいサブ μm 程度の空間分解能でなされている。これに対し、収差係数の小さい対物レンズと視野範囲の広いエネルギー分析器（分解能 0.3eV 程度）を併せ持つ投影型光電子分光用電子光学系と高輝度な放射光光源と結合することにより、 10nm オーダーを越える空間分解能を有する世界最高峰のシステムの実現を完成することが「高分解能光電子顕微鏡」の内容である。

また、種々の材料に対して、粒子線や電磁波を照射して改質を生ぜしめ、必要な特性を発現させるという研究はよく行われる。しかし、X線を利用した固体材料特性の改質例はほとんど見あたらない。「X線照射による材料改質の解析」では、放射光を物質解析用プローブとしてばかりでなく改質用照射ビームとしても用い、X線が

生ぜしめる改質の解析を行う事が研究の目的である。希土類を含む高温超伝導薄膜の一部は、減圧下における長時間のX線照射（封入管による）とそれに引き続く酸素アニールにより、単なる酸素アニールに比べて輸送電流密度を数倍以上改善出来るという観測事実がある。当面は、この現象の解析と照射条件の最適化に焦点を置く。

この他、以前に紹介した「超高压X線ディフラクトスペクトロメトリー」や「クラスター流の電子構造解析」等の課題も随時実行される予定である。しかし、それらを遂行してもビームタイムには十分な余裕があり、所内からのさらなる利用課題提案を歓迎する。また、放射光利用高精度X線回折系の仕様については所内の要望を主に反映したシステムの導入をはかる予定であり、これに関しても早い時期からの所内からの積極的な提案を歓迎する。

新プロジェクトの紹介2

微小重力下における核形成制御に関する研究

先端機能性材料研究センター

総合研究官 佐藤洋一郎

はじめに

無秩序な流体相から如何にして規則構造を持つ結晶が生成してくるかという問題は、基礎的な意義は言うまでもなく、材料合成技術の観点からも重要である。何故なら、種結晶が使えない状況においては、結晶材料の合成は核形成から出発しなければならないし、結晶成長過程においては、結晶品質に有害な2次核発生の抑制が課題になり、また、多結晶薄膜や分相ガラス等では均質な核形成が課題となるからである。さらに、核形成を過冷却極限まで抑制すれば準安定相、新物質の合成も可能になりうる。また、時間・空間的に核形成現象をトリガーできれば、任意の条件で核形成を制御した新しい物質創製技術となりうる。本研究は、材料研究の様々な局面で重要な役割を担う核形成現象の理解を深めること、この知識を利用して核形成の制御技術を開発し、あらたな物質創製技術に結びつけることも目標とする。核形成現象の研究においては、重力の作用による沈降と対流の発生が大きな擾乱要因となる。そこで、本研究では、微小重力環境を積極的に利用する計画である。

研究の進め方

研究の大きな流れとしては、まず核形成の現象研究から始め、続いて現象の理解の上に立った核形成制御技術の研究を行う。実験環境としては、微小重力環境を積極的に利用していく。これら3つの項目の概要は次の通りである。

（ア）現象研究

基本的に、その場観察・その場計測技術を用い、核形成現象を以下の三つの空間スケールから攻める。(a) マクロスコピック：光学顕微鏡レベル以上のマクロな観察手段で検出可能な過冷却限界（あるいは過飽和限界）の探索からのアプローチ。(b) メゾスコピック：ナノメーターからサブミクロンレベルのクラスタリング現象からのアプローチ。(c) ミクロスコピック：分子結合状態からのアプローチ。

（イ）制御技術の開発

現象研究の成果に立脚して、核形成の意図的抑制、促進等の可能性、核形成を誘発する種々のトリガーの可能性を探索する。

（ウ）微小重力環境の利用

現象研究においては、可能な限り微小重力実験を行う。制御技術の開発においては微小重力実験での応用を目指す。

具体的には当初の研究項目として次のようなものを予定している。

マクロスコピックなアプローチのひとつとして、まず急冷法と静電浮遊法を用い、比較的融点の低い酸化物について準安定相の生成と確認に関する研究を開始する。また、高温融液からの非晶質核形成現象として、 B_2O_3 系および SiO_2 系における2成分融液の分相速度、分相機構について研究する。 B_2O_3 系においては、溶融状態望遠観察装置により融液の分相状態をその場観察する。さらに、落下塔の利用により微小重力の分相現象への影響について研究する。 SiO_2 系においては、高温ガラス溶

融・急冷装置により分相ガラスを作製し室温に冷却後種々の顕微鏡を用いて組織観察する。メゾスコピックなアプローチのひとつとして、核形成前駆現象である過飽和溶液中のクラスタリングの検出を目指した、光学的測定（光散乱、光干渉）を開始する。また、実験条件の最適化の目的で、過飽和溶液中の圧力・温度条件の変化に伴う対流と拡散挙動についてシミュレーションによる評価を開始する。ミクロスコピックなアプローチとしてラマン分光法をとりあげ、高温物質のラマンスペクトル測定に関する実験に着手する。また、微小重力下におけるガスプラズマからの核形成現象（例えばダイヤモンド、

新プロジェクトの紹介 3

外的条件により自己変性する材料に関する基礎的研究

先端機能性材料研究センター

主任研究官 小松正二郎

室温付近において元素、あるいは化合物がある程度以上の大きさの集合体（結晶成長論で云うところの臨界核）として存在するとき、結晶として秩序ある周期構造を取ることが熱力学的に見てもっとも安定であることが知られており、これを安定構造と呼ぶ。たとえばシリコンの安定構造は、ダイヤモンドと幾何学的に相似なダイヤモンド構造である。

ところがここに水素化アモルファス・シリコンと呼ばれる物質がある。シラン・ガス（ SiH_4 ）のプラズマ（電離気体）から薄膜状に蒸着して作成され、太陽電池などの用途があり、構造的には非晶質である。熱力学的には不安定なはずであるが、構造中に取り込まれた水素が要所々々で余分になった結合の手を終端し、室温では比較的安定な物質である。しかし、熱力学的に見た場合には、この系は、水素ガスとシリコンの結晶に分離した方がずっと安定になる。このように何らかの理由（この場合はその成長機構）により熱力学的には不安定な構造を取っている場合を準安定構造と呼ぶ。

熱力学的な準安定概念に加えて、「化学的な準安定」が存在すると云う言い方ができる（とりあえず、本稿に限った用語だが）。たとえば、鉄はそれ自体では結晶として熱力学的に安定であり、真空中では変化しない。しかし、日常的に経験するように、条件が整えば容易に酸化して、錆びて行く。この場合、鉄に外気を加えた系を考えると、酸化鉄の方が安定で、鉄自体はこの系（外気＋鉄）において化学的には準安定であるという言い方が可能である。

上に述べた意味での「物質の化学的な準安定性」は、物質を単独ではなく、環境のなかで考える際の重要な概念である。そこで、より一般的に「物質の環境における準安定性」を考えることも可能であろう。このとき、この準安定性は、与えられた環境、すなわち外的条件に依

黒鉛の生成）を研究することを目標とし、今年度は気体プラズマの形状、安定性、発光スペクトル等に与える微小重力効果を航空機実験によって調べる。

この研究は当所の4つの研究グループ（第3、9、13研究グループ、先端機能性材料研究センター）からの研究者の参加によって行われる。均質核形成、成長初期過程の研究は息の長い取り組みが必要であり、また将来、宇宙実験につながる可能性もある。特にその場観察技術なしには新しい知見を得ることは困難であり、いろいろな専門分野の研究者と協力して共同研究を進めていく必要があると考えている。

存することになる。特に「日常的な環境のなかで、望みのタイム・スケールで準安定な物質」があれば、様々な用途が現れるだろう。たとえば、「腐るガラス」を開発できれば、使い捨て用具（たとえば医療・医学研究用の感染の恐れのあるものなど）がより安全に処分できるし、「腐るセラミックス」があれば、工業製品の部分のかなりの部分の最終的な処分がより経済的に行え、環境破壊も最小限に抑えられるであろう。生産者の責任として製造物の最終的な処分までも考慮すべき現在では、このような材料の必要性は今後ますます高まると思われる。

このような準安定な物質は多くはアモルファス（非晶質）であり、従来のセラミックス材料とは性格が異なる。そこで、在来材料の長所を生かしながら準安定物質の環境への敏感さを生かす道を探る必要がある。そのために、準安定相と安定相の複合化という道が考えられる。また、準安定な物質が生成される理由のほとんどがその成長機構に関わっているため、準安定物質の成長機構の基礎的な研究が重要になる。また、日射などの環境下で寿命を終える材料の開発（今後の宇宙開発でも必要とされる可能性あり）には、光による材質の変化の機構を利用する必要がある。ここでは、特に“安定構造”としてのcBNやダイヤモンドを準安定材料と複合化し、このような新しい概念に基づく新物質系のモデル的な例として研究する。cBNは過酷な環境下においても化学的にも物理的にも極めて安定性の高い物質である。一方、酸化ホウ素は空気中の水分と徐々に反応してほう酸となり形態的にも文字どおり崩壊して行くことが知られている。この両者を巧みに複合化することで、望みの寿命をもつcBNを作り出すことはできないだろうか。すなわちcBNの優れた物性（ダイヤモンドに次ぐ硬度も含む）をもつ自己寿命化材料である。ここでは、特に複合化において最適組織を“織る”ために、照射された紫外光の方向

へ促進された異方的な結晶成長などの特殊な気相成長制御法を利用・開拓する。また、準安定物質の成立の要であるその成長機構をマイクロレベル、原子レベルで観察しながら最適な成長条件を見いだす手法をとる。

このような研究は、いわゆる “high risk & high

return” の典型で、一般の企業などが着手しにくい領域でもあろう。幸い本研究所では、準安定物質の生成機構、光と材料の相互作用、ガラスの環境に対する応答化、の三者に関する地道な研究の蓄積と成果があり、本研究の推進にとっては理想的であると考えている。

戦略的基礎研究

ダイヤモンド-有機分子の化学結合形成機構と制御に関する研究

先端機能性材料研究センター

主任研究官 安藤 寿浩

ダイヤモンドは共有結合性結晶の最も典型的なものであると同時にその表面は有機化合物と類似の化学的反応性を示すことが予測される。そのためダイヤモンド表面は表面科学の分野から見てもまた有機化学反応の分野から見ても興味の多い反応場である。

本プロジェクトの目的はダイヤモンド結晶表面に化学結合を介して有機分子を配置した、安定なダイヤモンド-有機結合体を形成するための手法を確立し、ダイヤモンド表面で起こる化学反応の機構を明らかにすることである。さらにこの考え方を炭化物、窒化物など他の共有結合性結晶表面に展開する。これまでの我々の研究から、ダイヤモンド-水素、ダイヤモンド-メチル基 (CH_3) の結合体は大気にさらされても十分に安定であることが示されており、種々の有機分子がダイヤモンド表面に直接化学結合した安定な結合体を形成することが予測される。

研究は、まず比表面積の大きなダイヤモンド粉末試料についての実験から着手し、ダイヤモンド表面にメチル基をはじめとした比較的簡単な構造の有機分子から、高分子の生成にいたるまで種々の反応を追求する。次のステップでは、粉末試料の結果に基づきダイヤモンド単結晶表面（低指数面）での化学結合形成を試みる。単結晶表面の研究では、非線形光学効果を利用した新しいレーザ分光法（界面和周波発生分光法）を開発し、分子ビーム、ラジカルビームの手法を同時に用いることにより、ダイヤモンド表面化学結合形成の一分子・原子レベルでの反応素過程をその場観察することを試みる。結晶面による表面状態、化学的反応性の違い、またステップ、キンクなどの特異点と通常の格子点との違いにも着目した実験を行い、ダイヤモンド表面で起きる化学反応の反応機構の解明と一分子・原子レベルでの反応制御技術の確立を目指す。

このような技術を確認することによって、ダイヤモンドと有機高分子が直接化学結合した新しい材料系の設計、特定分子を単結晶表面の特定の格子点に配置することなど、安定な極微細構造をもつ素子製作の基盤技術に発展させることが初めて可能となる。一方ではダイヤモンド気相成長の成長メカニズムの解明など、表面反応の制御

による結晶成長が一分子・原子レベルで理解、制御できることとなる。これらの研究を進めることによってダイヤモンド合成技術が向上し、より高品質で、制御された結晶成長を目指す。

具体的な研究テーマに関しては以下であり、詳細は文献を参考されたい。

1) ダイヤモンド表面の基礎化学^{1, 2, 3)}

1-1) ダイヤモンドの表面の化学吸着構造の決定^{4,5,6,7,8)}

1-2) ダイヤモンド表面-分子線およびラジカル線との相互作用

1-3) その場観察を目指した非線形分光法（和周波発生）の開発^{9, 10)}

1-4) ダイヤモンド表面と有機分子との反応の素過程¹¹⁾

2) ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長^{12,13,14,15)}

例えば、Ni 表面上にヘテロエピタキシャル成長するダイヤモンド（写真1を参照）。

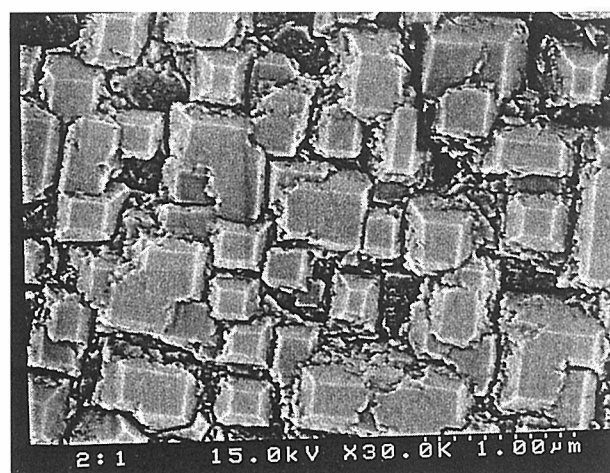


写真1 Ni (100) 表面上に配向成長したダイヤモンド結晶

3) ダイヤモンド結晶成長時の不純物制御¹⁶⁾と半導体ダイヤモンド合成^{17, 18)}

本プロジェクトは、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究プロジェクトの研究領域「単一原子・分子レベルでの反応制御」の1テーマとして行うものである。

本研究は無機材質研究所が中心となって進めるプロジェクトであるが、実験室の確保等が困難なため、無機材質研究所内のみでは実行不可能である。また、テーマ

の遂行のためには各分野の優れた研究者からの協力が不可欠であるので、以下の大学の各研究室に協力をお願いし、共同で研究を進めることとなっている。研究期間はH8年度から5年間である。

- 1) 東北大学・科学計測研究所 楠研究室
- 2) 東京工業大学・資源化学研究所 廣瀬研究室
- 3) 九州工業大学・工学部 並木研究室
- 4) 信州大学・繊維学部 東原研究室
- 5) 静岡理工科大学 古知研究室
- 6) 関西大学・工学部 鈴木研究室

参考文献

- 1) T.Ando et al., 炭素, **175**, 286 (1996) .
- 2) T.Ando et al., NEW DIAMOND, **13 (2)** 2 (1997) .
- 3) T.Ando et al., 表面科学, in press.
- 4) T.Ando et al., J. Chem Soc. Faraday Trans., **89**, 1783 (1993) .
- 5) T.Ando et al., J. Chem Soc. Faraday Trans., **89**, 3635 (1993) .
- 6) T.Ando et al., J. Chem Soc. Faraday Trans., **91**, 3209 (1995) .

- 7) T.Aizawa et al., Phys. Rev. **B48**, 18348 (1993) .
- 8) T.Ando et al., Diamond and Relat. Mater., **3**, 975 (1995) .
- 9) T.Ando et al., Advances in New Diamond Science and Technology, MYU, Tokyo, p.461 (1994) .
- 10) M.Sekita et al., Advanced Mater.'97, p.251 (1997) .
- 11) T.Ando et al., Diamond and Relat. Mater., **5**, 1136 (1996) .
- 12) M.N.Gamo et al., Appl. Phys. Lett., **70**, 1530 (1997) .
- 13) M.N.Gamo et al., J. Mater. Res., **12**, 1351 (1997)
- 14) M.N.Gamo et al., Diamond and Relat. Mater., in press.
- 15) T.Takaoka et al., Advanced Mater.'97, p.225 (1997) .
- 16) I.Sakaguchi, submitted to Appl. Phys. Lett.
- 17) H.Kiyota et al., Diamond and Relat. Mater., in press.
- 18) H.Tomokage et al., Advanced Mater.'97, p.163 (1997)

—特許紹介—

インプラント用材料

発明者

広田和士(第10研究グループ主任研究官)

末次 寧(第10研究グループ研究員)

田中英彦(第3研究グループ主任研究官)

出願番号 特願平6-256194号

出 願 日 平成6年9月26日

公開番号 特開平8-92673号

公 開 日 平成8年4月9日

人体内又は動物の体内に埋入して用いられる材料には、生体組織との親和性が求められる。セラミックスの中には優れた生体親和性を有するものが存在するが、インプラント材料としての力学的性質においては金属の方が望ましい場合が多い。そこで、金属材料の表面を生体親和性に優れたアパタイトで被覆して用いることが行われている。この際の技術としては、プラズマ流によってアパタイト微粒を金属表面に融解付着させるプラズマコーティング法、または金属成形体をリン酸カルシウムの微酸性水溶液中に浸漬し、直流電圧を印加することによってその表面にアパタイトを析出させる電着法などがある。しかし、これらの方法で作製されたインプラント材料を生体に用いると、数年で下地金属とアパタイト被覆層との間で剥離が生じる可能性が高いことが認められている。

したがって、インプラント用金属成形体表面との密着性が高く、長期間にわたって剥離しないか、またはもし剥離しても生体中で自発的に修復されるようなアパタイト層の形成を行うための新技術が求められている。

本発明は、金属表面を金・カルシウム合金で被覆し、合金中のカルシウムと体液中のリン酸イオンとの反応によって合金表面にアパタイト層を生成させ、生体中で長期間使用しても生体親和性を損なわない金属インプラント用材料を提供しようとするものである。以下に金・カルシウム合金の製法とアパタイト層の生成について述べる。

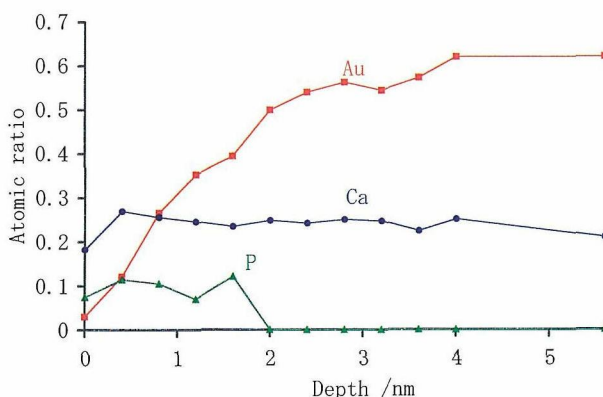


図1 オージェ電子分光法による金・カルシウム合金表面の深さ方向分析(リン酸3ナトリウム溶液30時間浸漬後)

アルミナ製坩堝に金10g、カルシウム0.6g および塩化カルシウム3gを入れ、アルゴンガス雰囲気中で1100℃に昇温して10分間保持した。この後、坩堝を室温に保たれた場所へ移動して急冷し、塩化カルシウムを水洗により除いて金・カルシウム合金を得た。合金のカルシウム濃度は22.6mol%であった。この合金を厚さ1mmの板に切り出してその表面を研磨・洗浄した後、リン酸3ナトリウムのエタノール溶液に浸漬し、37℃で30時間保持した。浸漬後の合金板の表面について電子線回折実験を行った結果、アパタイト層が生成していることが認められた。オージェ電子分光法による深さ方向分析によって、アパタイト層の厚さは2nmであることがわかった（図1）。

さらに浸漬時間を長くしてもアパタイト皮膜の厚さには変化が見られなかった。したがって、金・カルシウム合金の表面に形成されたアパタイト被膜は十分緻密で、

一旦形成されるとそれ以上の化学変化を阻止する結果となり、化学的に安定であることが判明した。

金・カルシウム合金は、カルシウム含有量が30mol%に至る場合でも空気中や水溶液中で安定で、擬似体液に浸漬するとその表面にアパタイト層を形成する。このアパタイト層は緻密であり、かつ合金との密着性が高い。また仮に合金とアパタイト層との間に剥離が生じたとしても、生体内ではリン酸イオン濃度が十分に高く、pHが正確に7付近に保たれているため、合金表面にさらに新たなアパタイト層が生成して自己修復してしまう性質を有している。

本発明は、実用に耐える金属・アパタイト複合インプラント材料製造上の問題の一つを解決し得る。例えばこの合金で表面を被覆した金属製人工骨材料は、生体骨と良好に接合し、長期にわたってその機能を安定に維持するものと期待される。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4388	An empirical correlation between the atomic radius and the first ionization energy for elements	田村 脩蔵	Journal of Materials Science Letters 15, 1678-1679, 1996
4389	宇宙で千気圧の高圧結晶成長実験	沢田 勉	SCIENCE&TECHNO NEWS TSUKUBA 16-17, 1996
4390	Growing BaTiO ₃ thin films on Si(100) with MgO-butter layers by sputtering	金 相変・菱田 俊一	Thin Solid Films 281-282, 449-452, 1996
4391	Structural disorder and charge transfer in the superconductor (Pb _{0.5} Cu _{0.5})(Sr _{0.5} La _{0.5}) ₂ CuO ₅ +δ	N.R.Khasanova・泉 富士夫 志田美奈子・B.C.Chakoumakos 大嶋江利子・菊池 昌枝 庄野 安彦	Physica C 269, 115-123, 1996
4392	Energy distribution of field emission electrons from a niobium(111) tip	長岡 克己・小川 裕之 荒井 紀明・内山 士郎 山下 哲胤・大島 忠平 大谷 茂樹	Surface Science 357-358, 218-221, 1996
4393	Metastable defects in perovskite structure: faults in calcium titanate thinfilms	羽田 肇・坂口 勲 菱田 俊一・石垣 隆正 田中 順三	Proceedings of the 6th Tohwa University International Symposium 251-256, 1996
4394	Structural study of Sr ₃ Ca ₃ Cu ₆ O ₁₅ ±δ by HRTEM	J.Ramirez-Castellanos 松井 良夫・川嶋 哲也 室町 英治・A.I.Kirkland	Physica C 262, 285-291, 1996
4395	Preparation of silica pillared Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ and its photocatalytic activity	海老名保男・田中 彰 野村 淳子・堂免 一成	Chemistry of Materials 8, 2534-2538, 1996
4396	Synthesis, crystal structures and superconductivity of new copper oxyfluorides, Sr ₂ RCu ₂ O ₅ F (R=Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb)	磯部 雅朗・李 建奇 松井 良夫・泉 富士夫 菅家 康・室町 英治	Physica C 269, 5-14, 1996
4397	Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects	Chong-Min Wang X.Pan M.Ruhle F.L.Riley 三友 護	Journal of Materials Science 31, 5281-5298, 1996
4398	Thermal plasma treatment of titanium carbide powders; Part I. Numerical analysis of powder behavior in argon-hydrogen and argon-nitrogen radio frequency plasmas	渡辺 隆行・神沢 淳 石垣 隆正・守吉 佑介	Journal of Materials Research 11, 2598-2610, 1996
4399	Large critical-temperature depression in Ga-1212 cuprate Ba ₂ YCu _{2.85} Ga _{0.15} O _z by annealing at high pressures of oxygen	小野 晃	Physica C 269, 301-305, 1996

人事異動

藤沢勝一郎(管理部企画課長)

辞職(5/1宇宙開発事業団)

岡崎 厚浩(管理部会計課予算決算係長)

辞職(5/1宇宙開発事業団)

(平成9年4月30日付)

中村 誠(動力炉・核燃料開発事業団安全部施設安全課長)

管理部企画課長に採用

坂井 章(管理部庶務課庶務係長)

科学技術庁に出向

阿羅 和紀(管理部庶務課長補佐)

管理部庶務課厚生係長に兼任

野口 和子(管理部会計課専門職)

管理部会計課収支係長の兼任解除

浅野 広子(管理部企画課業務係長)

管理部庶務課庶務係長に配置換

大和田 孝(金属材料技術研究所企画室総括研究企画官付)

管理部企画課業務係長に昇任

杉田 浩二(金属材料技術研究所管理部会計課)

管理部会計課収支係長に昇任

田口 裕二(管理部庶務課)

管理部会計課予算決算係長に昇任

福智 啓(管理部会計課)

管理部庶務課に配置換

石井 一夫(金属材料技術研究所企画室総括研究企画官付)

管理部会計課に転任

(平成9年5月1日付)

代田 康人(管理部会計課長)

辞職(6/2理化学研究所)

海老原 正(放射線医学総合研究所管理部会計課長補佐)

管理部会計課長に昇任

(平成9年6月2日付)

受 賞

受賞者名	表 彰 名	表彰の内容	表彰年月日
田中順三 他3名	セラモグラフィック賞 (財)日本セラミックス協会)	原子力顕微鏡で観察したSrTiO ₃ (111)表面のパターン	9. 4. 1

受賞者名	表 彰 名	表彰の内容	表彰年月日
小玉博志 渡辺昭輝	注目発明認定証 (科学技術庁長官表彰)	ビスマス化合物、その製造法と無機陰イオン交換体	9. 4. 14
沢田 勉 増田安次 竹村謙一	注目発明認定証 (科学技術庁長官表彰)	高压容器	9. 4. 14
木村茂行 他3名	注目発明認定証 (科学技術庁長官表彰)	単結晶引上げ用Si溶液の調整方法	9. 4. 14
泉富士夫 松井良夫	超伝導科学技術賞 (財)末路科学技術協会)	高温超伝導体の平均・局所構造の解析	9. 4. 16
田中順三	研究功績者表彰 (科学技術庁長官表彰)	生体骨と置換可能な有機無機複合体人工骨に関する研究	9. 4. 16
大谷茂樹	学術賞 (財)日本セラミックス協会)	高融点単結晶の育成に関する研究	9. 5. 16
貫井昭彦	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	新規テルル酸塩ガラスの創製研究において、その基礎となるX線回折・吸収法による評価手法を確立し、非晶質材料研究の進展に貢献した。	9. 5. 19
神田久生	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	ダイヤモンドの合成研究において、不純物の制御方法、混入機構を明らかにし、電子素子・光学素子への応用へつながるダイヤモンド格子欠陥科学の進展に貢献した。	9. 5. 19
小松 優	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	チタン系酸化物による金属イオン交換分離の研究において、有機溶媒を系に加える三相間分配法を開発し、分離化学研究の進展に貢献した。	9. 5. 19
北見喜三	技術功労賞 (財)日本電子顕微鏡学会)	電子顕微鏡応用技術振興に貢献した。	9. 5. 22

研究会

年月日	研究会名	題 目
9. 4. 7	第2回マルチコアワークショップ研究会	層状銅酸化物の合成
9. 4. 17	第17回有機複合体研究会	脈動のダイナミクス
9. 5. 8	第2回マルチコア構造解析コア研究会	電子の百年—電子が何をしているかを見るために電子を用いる
9. 5. 13	第8回生体活性材料研究会	人工骨の医学応用
9. 5. 28	第11回希土類多ホウ化物研究会	YB ₂ (001)面で観察された表面再構成
9. 6. 2	第13回微細構造研究会	準結晶の電顕による構造解析

発 行 日

平成9年7月1日 第164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

