

# むきざい、NOW



科学技術庁  
無機材質研究所

MAY 2000 No.183

[特集]

## 外来研究員

### CONTENTS

特集

外来研究員

- 1 銅酸化物の高圧合成
- 2 フォトリフラクティブ結晶と光情報技術への応用
- 3 酸化物ホモロガスシリーズの構造詳細
- 4 軟骨を再生する材料
- 5 ナノチューブの成長の理論
- 6 無機材質研究所における外来研究員制度の紹介
- 7 ニュース
- 7 編集後記

# 銅酸化物の高圧合成

## 高圧下で起こる規則—不規則転移



第11研究グループ  
STAフェロー T. Drenzen

クロムを含む銅酸化物(Cu,Cr)Sr<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>は、CuO<sub>2</sub>面を構造中に含み、ホールが導入できるのに超伝導を示しません。その原因を追究する過程で、この物質が高圧下で規則—不規則転移を起こすことが明らかになってきました。詳細は以下の通りです。

私はナント（フランス）で学位を取ったあと、STAフェローシップの存在を知りました。私にとって、日本という国は異なった文化と言語を持った遠い国でした。私が日本で働くなどということは正直想像もしませんでした。現在は11グループで超伝導体を含む酸化物の高圧合成に関する研究を行っています。高圧装置、電子顕微鏡など、無機材質研究所の最先端の研究設備には大変強い印象を受けました。こうした良い環境の下で仕事ができるのは、本当にうれしいことです。

私の研究テーマは高圧下で合成できる超伝導体系列(Cu,Cr)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+3</sub>[(Cu,Cr)-12(n-1)n]に関するものです。この系列は無機材質研究所で最初に発見されたもので、nが1から9までの広い範囲で合成でき、n=2~7は超伝導を示して、最高T<sub>c</sub>はn=3の時の103 Kです。しかし、n=1の(Cu,Cr)Sr<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>は超伝導になりません。この物質の酸素量xは5.0から5.5程度まで変えることができますから、十分な量のホールを導入することができます。CuO<sub>2</sub>面を含む銅酸化物に適当な量のホールを導入すればほとんど必ず超伝導が実現するという事実からすると、このことは大変不思議で、なにか本質的な現象が絡んでいると考えています。

残念ながら現在までのところ超伝導が現れない本当の理由は分かっていません。しかし、高圧合成の過程で面白い現象が見つかりました。図はx=5.5の相の粉末X線パターンですが、上は急冷した試料、下は徐冷したときの試料です。ここに

現れるピークは正方晶で212の指数を持つものですが、徐冷した場合、212と122への分離が起こり、斜方晶への転移が起こっていることがわかります。この転移は、銅とクロム（及び酸素）が秩序化することによる、規則—不規則転移と考えられます。今までに合成されたこの系列の物質では、(Cu,Cr)面内の銅とクロムはランダムに配列するとされてきました。しかし、今回の結果は合成条件を変えることで、規則化することができることを意味しています。

規則—不規則転移と超伝導の関係はこれからの重要な課題です。また、得られた試料の低温下での挙動の解明など、超伝導が現れない理由の追求を行っていきたいと考えています。最後に色々な支援をいただいた、11グループ、超高压ステーション等の皆様に感謝して筆を置きます。

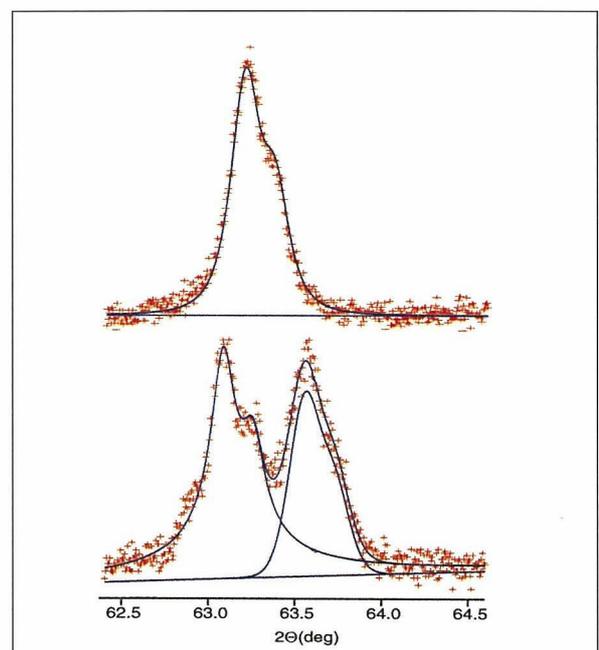


図 (Cu,Cr)Sr<sub>2</sub>CuO<sub>5.5</sub>の粉末X線パターン、  
上：急冷試料；下：徐冷試料

# フォトリフラクティブ結晶と 光情報技術への応用

酸化物単結晶のホログラム記憶および波長多重光通信への応用



第3研究グループ  
STAフェロー Myeongkyu Lee

フォトリフラクティブ効果とは、物質の屈折率が光を照射することによって変化する現象をいいます。この現象は、1966年に米国ベル研究所の研究者らが、結晶にレーザー光を当てながら電気光学効果などを調べている時に発見されたものです。その時には、厄介な現象として、「光損傷」という名がつけられましたが、この現象自身を応用する研究も今までに盛んに行われて来ました。特に、フォトリフラクティブ結晶を用いたホログラム情報記憶（HDS）は、フォトリフラクティブ効果の応用の中でも中心的なものです。このHDSは高記憶密度、高速アクセス、高速転送を可能にする次世代記憶メディアとして注目されてきました。しかし、材料へ求められる性質は、情報を記憶する光に対して高い感度を持ち（弱い光でも照射した部分の屈折率が瞬時に変わる）、しかも、情報を読み出す光に対しては、記憶した情報が消えないようにしなければなりません（不揮発性）。しかも、必要とあれば、一瞬のうちにすべての情報を消し去ることもできなければなりません。これらは、ある意味では、お互いに矛盾する性質で、実現は簡単ではありません。

私は、第13研究グループで、フォトリフラクティブ効果が強く現れるニオブ酸リチウム単結晶を用いて、このHDSの研究をしています。特に、高感度でしかも一旦書き込んだ情報が不揮発となる材料とシステムを開発しようとしています。最近、そのような理想的な性質をもつ材料に近いものとして、鉄とテルビウムを添加したニオブ酸リチウム結晶を用い、高感度で不揮発なホログラムを開発してきました。この結晶は、非常に強いフォトクロミズム（光照射によって着色する現象）を示します。波長の短い紫外光を2～3秒照射すると可視波長域で強い吸収が現れますが、逆に可視光を照射するとその吸収を消し去ることができ

ます。この性質を利用して、紫外光であらかじめ照射し、着色した結晶を用いて、ホログラム記憶の書き込み高感度化、読み出し記憶の不揮発化、瞬時における記憶消去が実現できました。この結果は、Physical Review Letter（2000年1月31日号）に発表したところ、本年の2月にはNatureのホームページでも紹介され、多くの研究者から問い合わせがありました。

更に、この材料を波長多重光通信技術へ応用することにも興味を持っています。光を照射することにより特定の波長を選択したり、分派する機能を狙っています。この目的のためには、材料が光通信で使われる赤外光に対してフォトリフラクティブ効果を示さなければなりません。第13グループで開発してきた欠陥の少ないニオブ酸リチウム結晶では、様々な成分を添加することにより、バンド間レベルを設計しやすいことがわかってきました。このような吸収バンドをいかに赤外光まで広げるかが現在の課題です。

私は、1999年の2月からSTAフェローとして研究をしておりますが、このように、材料と密接した研究を進めるには、無機材質研究所は極めて優れた研究環境を提供してくれているものと、深く感謝しております。

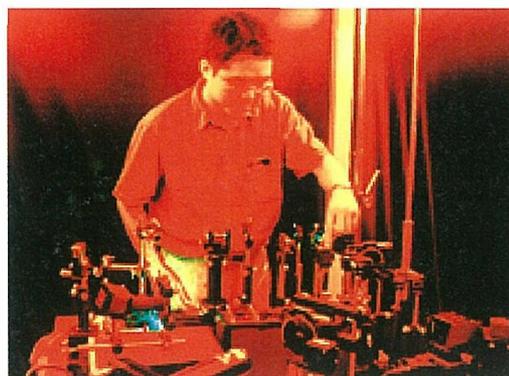


図1 フォトリフラクティブ性を評価する実験の様子

# 酸化物ホモロガスシリーズの構造詳細

## 配位多面体の歪みの効果



未知物質探索センター  
科学技術特別研究員 ネスボロ マツシモ

私は科学技術特別研究員として最先端研究が行われる無機材質研究所に採用される際に大変責任を感じました。上司を始め職員の皆様の優しさにも励まされ、落ち着いた環境の中で研究ができ、良い経験をしております。

私が無機材研で研究している物質は  $RM(III)O_3[M(II)O]_m$  (R: Inや希土類金属元素、 $M(III)$ : Fe, Ga, Mnなど、 $M(II)$ : Mg, Zn, Feなど、 $n, m$ は自然数) のホモロガスシリーズです。この酸化物は電気伝導性を持つ新素材として現在特に注目を集めています。この構造は八面体層1枚と三方両錐体及び四面体層  $m$ 枚で構成されており、 $m > 6$ の化合物の構造解析は未だ行われておりません。 $m = 1$ の基本化合物においても発表済み構造解析結果には幾つかの疑問が残っています。通常の方法では識別し難い詳細構造を調べる為にCharge Distribution (以下CD) という計算方法を適用し、成功しつつあります。CD法は配位多面体の形・体積などにより各陽イオンに非整数の配位数 (ECoN) を与え、その配位数を基に陽イオンと酸素の形式電荷 (以下 $q$ で表す) を各結合に分配し、その合計を $Q$ で表します。 $q/Q$ 比は理想化した構造では1となりますが、実際の構造では1から多少離れます。陽イオンの $q/Q$ 比は構造の適正を表わすのに対し、 $q/Q$ 比は構造の釣り合いを表します。

CD法の適用例を幾つか述べます。 $RM(III)O_3[M(II)O]_m$ のホモロガスシリーズの両錐体を二種類 (第1種では陽イオンが底面に近いもの、第2種では陽イオンが底面から離れたもの) に分類すると、前者を含んだ化合物は全陽イオンが1に近い $q/Q$ 比を示すのに対し、後者を含んだ化合物では八面体を占める陽イオンの $q/Q$ 比が1から離れています (図1)。以前発表された  $LuFeO_3(ZnO)_m$ 、( $m = 1$ ) の構造を再び解析し、

陽イオンが点対称の周りに統計的に分配していることを明らかにしました。又、 $LuFeO_3(ZnO)_m$  ( $m = 4, 5$ ) の化合物は第1種の両錐体を含み、Luが占めている八面体の隣の両錐体に鉄を置くと (モデルA) Luの $q/Q$ が1から離れますが鉄を他の両錐体にのみ分配すると (モデルB) Luの $q/Q$ が1に近づきます。従って、第2種両錐体を含んだ  $m > 1$  化合物においては3価の陽イオンが八面体の隣に入りにくいことと、その原因が三方両錐体内の陽イオンの位置にあることを明らかにしました。次に、新たに合成された  $InGaZnO_4$  において、20kbで育成された単結晶と50kbで育成された双晶はほとんど同じ構造を持つことと、この化合物は比較的珍しい第1種三方両錐体を含み、インジウムは点対称に留まっていることを明らかにしました。又、それに対して、 $YbFeMnO_4$ 及び $ErFeMnO_4$ は第2種三方両錐体を含んでおり、両方の化合物においては標準構造のモデルを採用すると構造解析結果に異常が残り、CD法による陽イオンの $q/Q$ は1から離れます。より詳しく調べた結果、前者においてはYbが点対称に留まっているにも関わらず約4%欠損し、後者においては $LuFeZnO_4$ と同様にErは点対称の周りに統計的に分布していることを明らかにしました。

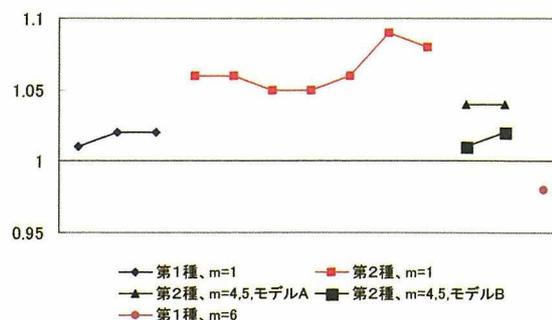


図1

# 軟骨を再生する材料

## アパタイト／生体高分子複合体



第10研究グループ  
科学技術特別研究員 生駒俊之

軟骨は、歩いたり運動するときに衝撃を吸収して滑らかな動きをするのに欠かせない働きをしています。しかし、軟骨は歳をとったり過度なスポーツをすると擦り減り、ひどい場合には関節の骨同士が直接接触して痛くて歩けなくなります。軟骨はいったん壊れると自然治癒ができないため、軟骨疾患に有効な治療法は今のところ存在しません。そこで、私たちは本当の軟骨を再生する材料の開発を行っています。

軟骨は「軟らかい骨」と書きますが、骨とは機能も組成も構造も全く違う組織です。軟骨の主成分は酸性多糖類（コンドロイチン硫酸・ヒアルロン酸）とコラーゲンという有機物からできています。カルシウムはほんのわずかしか含まれていません。そして、多糖類とコラーゲンがシダ状の構造を作っているため、軟骨は大量の水を保持でき粘弾性という軟骨特有の性質を示します。同時に高い含水率は、軟骨の中に存在している細胞に栄養を補給する役目も担っています。

この軟骨を再生するためには、軟骨に近い成分と構造をもった材料を開発することが一番の早道です。そこで、酸性多糖類とコラーゲンを主成分にして、それに生体親和性の高い水酸アパタイトが「自己組織化」した材料を開発しました。自己組織化とは、水酸アパタイトの小さな結晶と有機物が自発的に方向を揃えて整列することです。

図に透過型電子顕微鏡で観察した軟骨材料を示します。長さ150ナノメートル、幅50ナノメートルの鳥状の固まりが観測されます。電子線回折を測定すると、アパタイトの002と004に帰属される回折線が点状に観測されます。このことから、アパタイト結晶（20ナノメートル）が一方向に並んでいることがわかります。この自己組織化は、酸性多糖類の官能基（カルボキシル基： $-\text{COO}^-$ ）とアパタイトの表面にあるカルシウムイオン（Ca）

が相互作用するために起こります。

さて、軟骨材料を動物の関節に入れて生体反応を調べてみました。その結果、軟骨細胞が材料の中に入り込み、周囲に軟骨と同じ組織を形成することがわかりました。軟骨細胞が材料の中に入る現象は他の材料ではこれまで全く観測されていません。さらに、材料の成分を変えると生体反応が大きく変化し、軟骨を再生するためには適した組み合わせがあることもわかりました。このように軟骨材料の貴重な知見が得られたことから軟骨を再生させるための研究方針が明確になりました。

現在、再生医工学という新しい試みが世界中で競い合って研究されています。この方法は生体組織を生体の内部あるいは外部で再生しようとするものです。無機材研で開発した新しい材料は軟骨再生を促進する再生医学材料として期待されています。



図：水酸アパタイト／コンドロイチン硫酸複合体の電子顕微鏡写真。

# ナノチューブの成長の理論



先端機能性材料研究センター  
COEフェロー オレグ・コーチエフ

私は1995年にロシアより無機材研に招聘され、初め2年間はSTAフェローとして、その後はCOEフェローとして滞在している。その間、自由な研究ができて大変喜んでいる。研究課題も柔軟に決めることができ、そのおかげで、新しい課題—ナノチューブの成長機構—の理論研究を行うことができています。

ナノチューブは、飯島氏の発見以来、物質科学において活発な研究分野になっている。これは、その物理的性質からみて多くの応用の可能性をもっているためである。ナノチューブの生産技術を高度に発展させることが必要であるが、そのためには成長機構の理解、生成反応の理解が必要である。私は、ナノチューブの成長機構を、図のように、表面での成長層のステップフロー、および表面での原子拡散の問題として考え、理論的考察を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) カーボンナノチューブの成長単位（炭素原子）はチューブ表面に吸着したあと表面を拡散して成長端に到達する。成長端に到達する原子は直接付着するものより表面拡散して到達するもののほうが遥かに多い。拡散距離は0.1—10ミクロンで、このことから原子供給量が多くても、ナノチューブ表面は安定である。

(2) ナノチューブの内部は詰まることはない。たとえば、基板から成長するナノチューブの場合、原子は、ナノチューブ周辺の基板から拡散し供給されてナノチューブは成長するのに対して、チューブの開口部に直接到達した原子のみが内部に供給される。そのため、内部に供給される原子は周囲に供給される原子に比べて遥かに小さい。

(3) 原子の供給に揺らぎがある場合、原子が成長方向の後ろから供給されるとすれば、成長の揺らぎは小さくなる傾向にある。つまり、揺らぎがあっても、ナノチューブは安定に成長する。逆

に成長方向の前の方から供給される時には、次々と枝分かれする成長方式をとる。

(4) 多重のナノチューブの場合、表面層の炭素濃度が増加したとき、新しい層が発生する。この層が成長を始めるとその下の層の成長は抑制される。その結果、竹のような節構造が形成される。

(5) カーボンナノチューブについて、炭素原子が成長ステップのどちらに吸着するか、その割合を計算することにより、島状の核形成の始まりや成長層内の欠陥の形成を説明することができる。これは、電子顕微鏡での非晶質相の観察結果と一致する。

(6) C—B—N系において、C層とBN層が交互に重なった多重ナノチューブの形成機構の説明も可能である。これは、(i)ステップフローや成長ステップでのミクロなCとBNとの分離傾向と、(ii)ガス中のCとB原子組成のマクロな変動、を考慮して説明される。

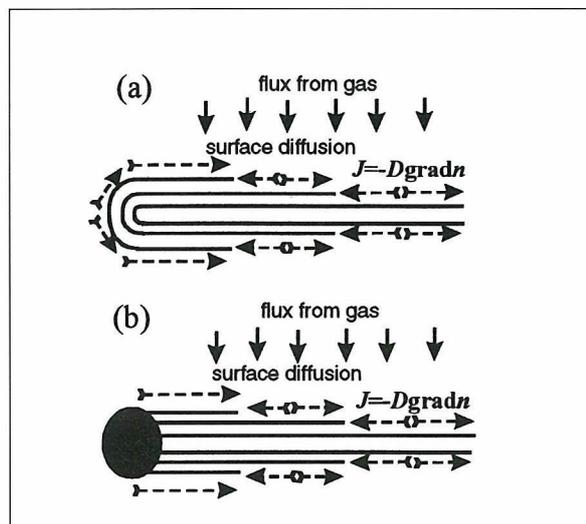


図 ステップフローによるナノチューブ成長の模式図。  
(a) 片側が閉じたフラージェン的な核からの成長、  
(b) ナノ粒子が核となった成長。

# 無機材質研究所における外来研究員制度の紹介

## 広報委員会

現在、無機材質研究所には、外来研究員として、国内外から約140人にのぼる研究者が勤務しています。これらの方々は、以下のような制度を利用しています。無機材質研究所における外来研究員の制度を紹介いたします。

### 科学技術特別研究員

国立試験研究機関等における研究に、創造性豊かな若手研究者を参加させることにより、わが国の基礎研究の推進と研究交流の活性化を図ることを目的として、平成2年度に科学技術庁が創設した制度です。平成5年度により新技術事業団（現：科学技術振興事業団）に移管、運営されています。

科学技術特別研究員は、原則として35歳未満の博士号取得者又はこれと同等の研究能力を有する者を対象とし、科学技術振興事業団が委嘱し、研究実施場所の国立試験研究機関等において、最長3年間研究を実施します。

### 特別流動研究員

現行の科学技術特別研究員と比べて年齢が高く、より高度な研究能力を有する中堅研究者を対象に、科学技術振興事業団が特別流動研究員として委嘱し、自然科学系の研究を所掌している国立試験研究機関が重点をおいて実施する研究プロジェクトに参加させる制度です。

### STAフェロースhip

フェロースhip事業は、わが国と外国との研究者交流の不均衡を改善し、国際交流の拡充を図る観点から、昭和63年度に「科学技術庁フェロースhip制度」として科学技術庁が発足させたものです。業務の効率化のために平成元年度より科学技術振興事業団に運営が移管されています。

### 科学技術振興調整費による制度

#### ○COEフェロー

自己努力を含む具体的なCOE（中核的研究拠点）化構想をもって積極的にCOEを目指そうとする国研等の支援を行うものです。I期：5年間、II期5年間の計10年間の構想からなり、国内外からCOEフェローとして博士研究員を多数採用しています。

#### ○重点基礎研究

自然科学系の国立試験研究機関において、将来の技術展開の柱となることが期待される革新的技術のシーズの創出を図るための基礎的研究を推進する制度として、昭和60年に創設されたものです。

#### ○国際共同研究（二国間型）

我が国の国立試験研究機関と海外の試験研究機関との間における共同研究を推進します。

その他、

- ・連携大学院制度
- ・戦略基礎研究
- ・独立行政法人先導化プログラム
- ・重点研究支援協力員制度
- ・その他共同研究

などを利用して、無機材質研究所で勤務しています。

科学技術特別研究員	9
特別流動研究員	1
STAフェロー	27
COEフェロー	2
戦略基礎	20
外部研究者・研究生(企業からの研究者、連携大学院生、国公立大学院生等)	38
共同研究	14
独法化先導プログラム	14
重点研究支援研究員	6
その他	5
計	136

(8月1日現在)

■サイエンスキャンプ2000の開催

高校生を対象に体験学習を行うサイエンスキャンプが7月31日(月)～8月2日(水)の3日間開催されました。今年には北は福島から南は長崎まで、10名の高校生が参加し、「ダイヤモンドを作る」「光るガラスを作る」「コイン電池を作る」の3コースに分かれて実験を行いました。



■大島科学技術庁長官が無機材質研究所を視察

平成12年8月10日(木)、大島科学技術庁長官が当研究所を訪問されました。ナノマテリアルについてパネルや電子顕微鏡などで説明を受けた大島長官は、熱心にご質問をされ、関心の高さを示されました。



■人事異動

平成12年 6月30日付け 中村 誠 辞職  
 平成12年 7月 1日付け 倉田 泰孝 管理部企画課長  
 平成12年 7月10日付け 井上 直樹 通商産業省工業技術院標準部管理システム規格課長  
 平成12年 7月10日付け 小畔 敏彦 管理部長

編集後記

現在、無機材研には常勤研究者(約115名)と同数に近い外来研究員が日々活躍しています。その多くの方々は1年以上の長期滞在者で、今日では当所の重要な戦力になっています。これまで、外来研究員の方々の研究を特集する機会がなかなかありませんでしたので、今回企画してみました。彼らを支える制度は、STAフェロー、科学技術特別研究員、COE、共同研究、連携大学院など多様ですが、今回はその中から、STA、科技特、COEの方々にご協力をいただき、特集を組みました。

(外来研究員特集号担当: 渡辺 遵)

むきざいNOW 発行日 平成12年9月1日 第183号  
 編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



〒305-0044  
 茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363  
 FAX.0298-55-2142  
 ホームページ <http://www.nirim.go.jp/>