

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760507

研究課題名（和文） 機能性セラミックスの物性を支配する非平衡欠陥に対する動的評価

研究課題名（英文） Dynamic approaches to unequilibrium defects dominating the properties of ceramic materials

研究代表者

松嶋 雄太 (MATSUSHIMA YUTA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30323744

研究成果の概要（和文）：

機能性セラミックスの機能の多くには欠陥が関与しており、本課題においてその役割を解明する研究に取り組んだ。濃度・温度・雰囲気パラメータとしたその場測定を実施し、動作環境下にある材料のダイナミック(動的)な欠陥状態の変化を調べた。その結果、半導体酸化物である酸化スズや酸化亜鉛の、還元ガス雰囲気中の導電メカニズム解明や、ドーパチタン酸バリウムにおけるドーパ挙動を制御・解明などにおいて成果を得た。欠陥制御に基づく高機能性材料開発につながる重要な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

The properties useful in industrial applications of ceramic materials are strongly dependent on the defects induced in the unequilibrium conditions. In this work, those defects were characterized in terms of dynamic approaches using UV-Vis. spectroscopy, XRD and XAFS. The thorough investigation revealed that the conduction mechanism of semiconductive oxides and the doping phenomena of doped BaTiO₃. The knowledge about the unequilibrium defects will be useful for innovating a new material using defect-control.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス

1. 研究開始当初の背景

希少元素を中心に、資源の供給が全世界的にひっ迫しつつある現在、資源のほとんどを輸入に頼るわが国には新しい材料戦略が求められている。それは、ありふれた材料、見過ごされてきた材料を見直し、高機能、新機

能性材料として活用することである。欠陥という言葉はネガティブな印象を与えるが、機能性セラミック材料において、欠陥はむしろ機能の源となる。例えば、強誘電体であるチタン酸バリウムでは、希土類元素やマンガンを添加することで耐還元性が向上し、透明導

電膜である酸化亜鉛では、ガリウムやアルミニウムを添加することで電気伝導性が発現する。すなわち、材料の機能向上とは欠陥制御そのものであり、機能を劣化させる無用な欠陥を低減し、有用な欠陥を増大させることが「欠陥制御を利用した材料設計」の指針となる。

従来の欠陥評価に関する研究では、高温領域(~800°C以上)における熱力学的に平衡な欠陥が主に対象となってきた。実際のデバイスで使用される材料の中には、熱処理における冷却過程で取り残された酸素空孔や、固溶限界を超えて取り込まれた不純物など、熱力学的に非平衡な欠陥が支配的に存在している。これらの非平衡欠陥の挙動には、従来の平衡欠陥に対する考え方が通用せず、評価手法さえ確立していないのが現状であった。それに対し筆者は、紫外可視吸収分光法と電気的特性評価を組み合わせた独自の欠陥評価手法の構築に取り組んできた経緯があった。

2. 研究の目的

本研究は、材料の機能に影響する欠陥状態を精密に評価し、欠陥評価手法としての確立を目指すことを目的としている。具体的には、濃度・温度・雰囲気パラメータとしたその場測定を活用し、欠陥の状態変化をダイナミック(動的)に捉えることで、動作環境下にある材料の生の欠陥情報を得るものである。

欠陥状態を精密に解析するために、筆者がこれまで開発してきた光学的欠陥評価を発展させるとともに、構造および電気的な評価と組み合わせた多角的欠陥評価を実行する。そして最終的に、欠陥制御を利用した新しい材料設計技術を確立し、希少元素・毒性元素に頼らない機能材料開発を目指した。

3. 研究の方法

欠陥には、空孔や不純物、転位など合成環境により自然に生成するものから、ドーパントのように意図的に添加するものまでさまざまであり、欠陥の種類に応じてその役割を明確に分離することが重要である。そこで本研究では、

- ・半導体酸化物の電気伝導性に影響を与える酸素空孔などのドナー性の欠陥

⇒ 紫外・可視吸収分光法、Hall 効果測定

- ・チタン酸バリウム中の添加物の挙動

⇒ X線回折法(XRD)、X線吸収法(XAFS)、インピーダンス測定、抵抗測定

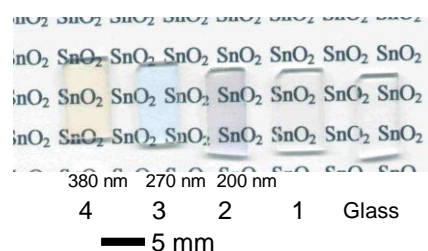
を採用した。いずれの評価手法も温度・雰囲気・濃度など、鍵となるパラメータを変化させる動的評価により、欠陥の役割解明を実施した。

4. 研究成果

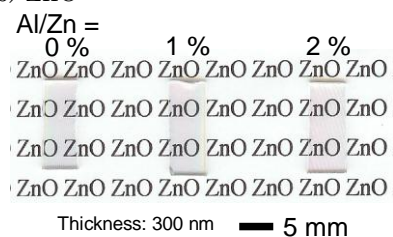
本研究の結果、以下の成果が得られた。

(1) 光学評価用試料として、各種機能性セラミックスの透明多結晶薄膜の作製技術を確立した。いずれも、溶液プロセスに基づく簡易な操作により光学的に均一な薄膜を作製できる。特に、チタン酸バリウムにおいては水溶液をコート溶液に使用する水系ディップコート法であることを特徴としている。

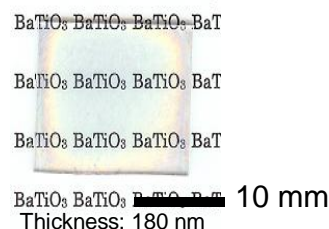
(a) SnO₂



(b) ZnO



(c) BaTiO₃



(d) MgO

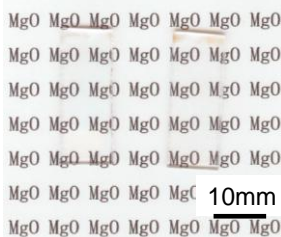


図1 各種機能性セラミックスの透明薄膜。(a) SnO₂ (水溶液析出法), (b) ZnO (ディップコート法), (c) BaTiO₃ (水系ディップコート法), (d) MgO (ディップコート法)

(2) 紫外・可視吸収分光法により酸化スズ結晶内にできる酸素空孔を捉えることに成功した。また、平行して電気特性評価を実施することで、半導体酸化物である酸化スズ(SnO_2)と酸化亜鉛(ZnO)の間に、還元ガスに対する導電メカニズムに相違があることを明らかにした。酸化スズでは表面の化学吸着酸素が取れる比較的早い応答と、粒内部に酸素空孔が生成することに起因する遅い応答があることがわかった(図2(a))。一方、酸化亜鉛では、後者のような酸素空孔の生成・消滅過程は観察されず、移動度の変化に起因する雰囲気に対する抵抗変化が観察された。この移動度の変化は、雰囲気に応じて粒界のポテンシャル障壁の高さが変化するものと考えられた(図2(b))。

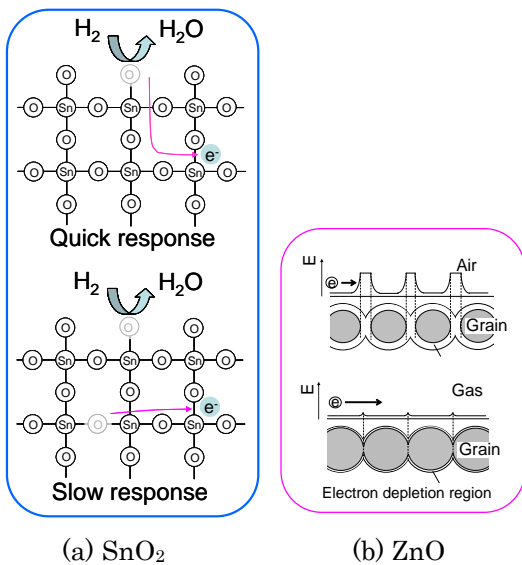


図2 典型的な半導体酸化物である酸化スズ(SnO_2)と酸化亜鉛(ZnO)の、還元性ガス雰囲気での導電性発現メカニズムの模式図。

(3) チタン酸バリウムの水溶性前駆体を開発することに成功した。チタン酸バリウムにおいては、従来、水溶性の原料が困難とされてきたが、ペルオキシクエン酸チタン錯体とバリウム塩を原料とし、プロセスを工夫することで、年単位で安定な水溶液を調製することに成功した。



図3 水溶性チタン酸バリウム前駆体水溶液の外観写真。

(4) チタン酸バリウムにおける希土類元素(Ho)のドーピング挙動を解明し、置換サイトの制御技術を確認した。

(3)の水溶性前駆体は安定な水溶液として、VOC(揮発性有機溶媒)を排出しないなどの環境上の利点だけでなく、イオン・分子レベルで構成元素を混合できるというプロセス上の利点がある。それをいかして、水溶性前駆体を用いてドーピングチタン酸バリウムを合成する技術を開発した。低温焼結・組成均一性・非常に優れたドーピングチタン酸バリウムが得られることが分かった。濃度を動的に変化させた結果、希土類元素である Ho^{3+} を BaTiO_3 中の Ba^{2+} 、 Ti^{4+} の両サイトに入れ分けができることがわかった。

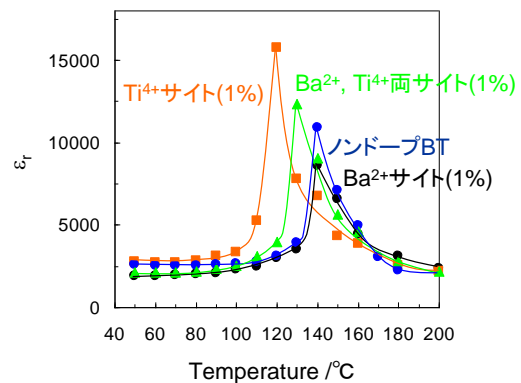


図4 Ba^{2+} サイト、 Ti^{4+} サイトおよび Ba^{2+} 、 Ti^{4+} 両サイトに Ho^{3+} を置換したドーピングチタン酸バリウムの比誘電率の温度特性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計16件)

① S. Kasuga, K. Iwase, T. Kawai, Y. Matsushima, "Investigation of doping phenomena of Ho-doped BaTiO_3 with a water-based sol-gel method", 12th Conference of the European Ceramic Society, June 20-21, Stockholm, Sweden (2011).

② Y. Matsushima, H. Mori-ai, R. Toyoda, T. Kawai, "Change in optical and electrical properties of semiconductive oxides under operating conditions of gas sensors", 12th Conference of the European Ceramic Society, June 20-21, Stockholm, Sweden (2011).

③ Y. Matsushima, K. Iwase, T. Kawai,

“Transparent thin-films of semiconductive oxides by solution-based processes, and the optical and electrical properties”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec. 15, Honolulu, USA (2010).

④Y. Matsushima, K. Iwase, S. Kasuga, T. Kawai, “Doped and non-doped barium titanate prepared from a new water-based precursor-solution”, 3rd International congress on ceramics, Nov. 18, 大阪国際会議場 (グランキューブ大阪) (大阪) (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：チタン酸バリウムの前駆体水溶液、水溶性前駆体およびその製造方法

発明者：松嶋雄太, 岩瀬勝彦, 川井貴裕

権利者：松嶋雄太, 岩瀬勝彦

種類：特許出願

番号：2010-227957

出願年月日：2010年9月17日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松嶋 雄太 (MATSUSHIMA YUTA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30323744

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：