

平成 21 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19350098

研究課題名（和文）ゲル化窒化法による金属酸窒化物の形成と機能発現

研究課題名（英文） Formation and New Functionality of Metal Oxynitrides Prepared by Gel-nitridation Method

研究代表者

吉川 信一（KIKKAWA SHINICHI）

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10127219

研究成果の概要：

ゲル化窒化合成法により、様々な酸窒化物を創出した。酸化物および窒化物イオンが金属イオンと結合すると、それらの様々な相互配置によって、高い機能性の現れることを明らかにした。

- 1) 酸窒化ガリウムでは 3d 遷移金属の種類によって特異なドーピング挙動を示した。Ni や Co はごく少量しかドーピングできないが、繊維状の結晶が生成した。
- 2) 立方晶ペロブスカイト EuTaO_2N は正方晶マイクロドメインの集合体であることが判明し、大きな誘電率の起源と考えられた。
- 3) Nb-Al 系では、岩塩型の新しい複金属酸窒化物が生成した。1700 でホットプレスによりポストアニールすると、超伝導体の体積分率は 48%まで増加した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機固体化学、無機合成、結晶・多結晶材料、ハイブリッド材料、電気・磁気的性質、光学的性質

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物はその多様な物性が、機能性セラミックスとして既に数多く実用化されている。また金属窒化物では金属-窒素間の化学結合性が共有結合性からイオン結合性まで幅広く変化するとともに、金属間の相互作用も強いところから、金属酸化物を凌ぐ幅広い優れた機能性が発現する。青色発光する窒

化ガリウム、耐熱性のある窒化ケイ素系の構造材料や大きな飽和磁化を持つ窒化鉄系磁性材料などの例が挙げられる。多様性のある酸化物と優れた機能性をもつ窒化物を融合して生成する金属酸窒化物では、これらの機能性を併せ持つ新たな機能材料の生まれることが期待される。

しかし金属酸化物と窒化物では、熱的安定

性が大きく異なる。このために両者の中間に位置する金属酸窒化物の合成は一般的に難しく、その存在すら明確になっていない。金属酸化物をアンモニア窒化する際に現れる中間体程度にしか認識されておらず、複数種類の金属元素を含み定比組成の割合で窒素と酸素を含有する金属酸窒化物は、ほとんど知られていない。最近では既知の数少ない酸窒化物であるケイ素 アルミニウム系のサイアロンをマトリックスとした様々な蛍光体が開発され、白色LEDへの応用が期待されている。

機能性セラミックスではPLZTなどの例に見られるように、複数種類の金属からなる複酸化物を構成することによって、適切な機能が引き出されてきた。金属硝酸塩の混合水溶液における均一な混合状態を、そのまま保持して得たゲルを焼成して新たな複酸化物の創出を目指すうちに、焼成時に燃焼反応が起こるゲル化燃焼合成プロセスを見出した。この瞬間的な反応プロセスを利用して、新たな $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 系透明導電体の微粉体を民間企業と共同で開発するとともに、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ などの蛍光体やバリウムコバルトフェライト電波吸収体についても100nm程度の粒径をもつ微粉体の生成に成功した。

また金属窒化物では化学結合性の異なる金属窒化物を組み合わせて、複数種類の金属を含む新たな複金属窒化物を生み出してきた。リチウムイオン伝導性に優れる窒化リチウムを共有結合性の窒化アルミニウムや窒化ケイ素と組み合わせて、分解電圧を高めたリチウム超イオン導電体 Li_8SiN_4 などの新しい化合物群を発見した。このような複金属窒化物群に関する新しい独自の考え方は欧米にも波及して、多種類の新化合物が創出されるきっかけとなった。1998年~2000年の期間には新エネルギー産業技術研究開発機構から国際共同研究助成金を受けて、Cornell大学やAachen工科大学などと「アドバンストナイトライド；新規合成プロセスの開発、電磁氣的機能の創出と理論計算」に関する共同研究を行った。この共同研究における生成エンタルピーの測定及び電子状態の理論計算によって、窒化鉄を中心とした遷移金属窒化物における熱的な準安定性を定量的に理解できた。これを利用して巨大磁化磁性体 Fe_{16}N_2 の低温合成法や、 $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$ 薄膜のポスト熱処理によって $-\text{Fe}$ 微粒子を AlN 中に分散したグラニューラ薄膜の生成、ならびに Fe/AlN 積層薄膜の界面における巨大磁化の発現などの研究成果をあげた。

2. 研究の目的

複数種類の金属元素を含む酸窒化物には、個々の金属窒化物と金属酸化物の機能性を融合した新しい機能材料としての性質の発

現期待される。金属酸化物と金属窒化物では、化学結合の共有結合性の差異によりバンドギャップが大きく異なる。金属酸窒化物を構成することによってバンドギャップがどのように変化するかを検討し、光吸収や発光などの機能性の新物質創製を目指す。

金属窒化物は高温では窒素を放出して分解することが多く、その合成温度は金属元素の種類によって大きく異なる。原料が均一に混合して反応性を高めるために、金属硝酸塩の混合水溶液をゲル化して複金属酸化物を合成する上記の溶液手法を転用する。ゲルから得られる酸化物が均一混合した前駆体をアンモニア窒化するゲル化窒化法によって、様々な金属元素の組み合わせに関して、どのような複金属酸窒化物が生成するか検討し、複金属酸窒化物群における固体化学を創出する。

3. 研究の方法

硝酸塩を基本とする複数種類の金属塩を水溶液として混合した。その均一な混合状態を保ったままで酸化物固体となるようにクエン酸をゲル化剤として金属塩の総量と等モル量添加し、ホットプレート上で加熱攪拌した。得られたゲルを大気中350℃で仮焼して、前駆体を得た。これをアンモニア50ml/minの気流中で焼成するゲル化窒化法によって、様々な異種金属元素の酸窒化ガリウムへの添加および複金属酸窒化物の創製を試みた。

4. 研究成果

(1) 酸窒化ガリウムへの異種元素の添加効果

酸窒化ガリウムをゲル化窒化合成するとウルツ鉱型 $(\text{Ga}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{N}_{0.66}\text{O}_{0.34})$ の生成することを既に報告した。 GaN の N^{3-} を O^{2-} でイオン置換したことに伴って、電気的中性を保つように陽イオン欠損を生じた。

磁性半導体や蛍光体など機能性の発現を目指して、主に3d遷移金属元素をこの酸窒化ガリウムにドーブできる可能性を検討した。 Cr^{3+} イオンは6配位置指向性が強いいためか1モル%以下しかドーブできなかった。マンガンよりも3d電子数の多い元素は4配位も可能であり、 Ga^{3+} を部分置換すると思われる。しかし反結合性軌道の影響で窒素と結合しにくいいためか、鉄およびマンガンの場合には数モル%程度しかドーブできず、 Fe_3O_4 や Mn_2O_3 に類似した酸化物クラスターが GaN マトリックス中に生成することが明らかになった。

コバルトおよびニッケルではドーブ量はさらに少なく1モル%未満で、図1に示すようなナノファイバーの生成することが明らかになった。ごく微量ドーブされたこれらの

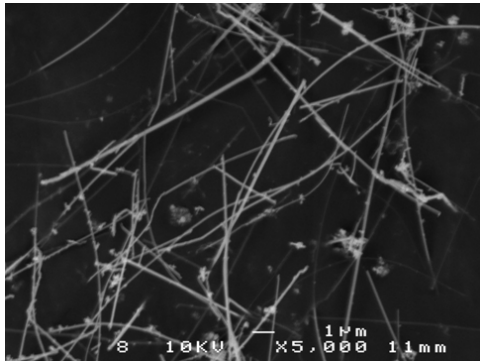


図 1 3%Ni を添加して得た酸化ガリウムのナノファイバー

異種元素が、窒素との結合形成を阻害するために、ウルツ鉱型の異方的に成長したと考えられた。

亜鉛は ZnO が GaN と同型のウルツ鉱型の結晶構造をとるためか、33 モル%程度まで固溶した。最終的には $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{O}^{2-}_x\text{N}^{3-}_{1-x})$ で表わされる同型置換が起こったと考えられる。陽イオン欠損が減少するため、図 2 に示すように 3eV 付近の吸収端形状が急峻になった。酸化インジウムに亜鉛をドーブした場合にも同様に同型置換が顕著にみられた。

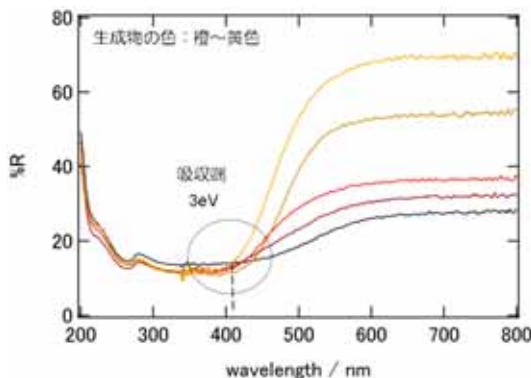


図 2 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Z}_x)(\text{N},\text{O})$ 酸窒化物固溶体の吸収スペクトル
上から $x=0.5, 0.33, 0.2, 0.1, 0$

(2) Eu^{2+} ドーブ酸化アルミニウム蛍光体の発光特性

酸化アルミニウムはごく微量の窒素を含むスピネル型 AlON の生成することが知られていた。10 モル%未満の硝酸ユーロピウム()を添加して、酸化アルミニウムのゲル化窒化合成を 1000 で行った。さらに窒素気流中 1500 で 5 分間高周波加熱した。 AlON 中にマグネシウム型で Eu^{2+} を含む酸化アルミニウムが微量生成し、青～白色の蛍光が観測された。発光スペクトルでは図 3 に示すように 400、475 および 520nm に発光がみられた。マグネシウム型構造では、スピネルブロック層間に発光中心となる Eu^{2+} イオンが挟まれている。このため

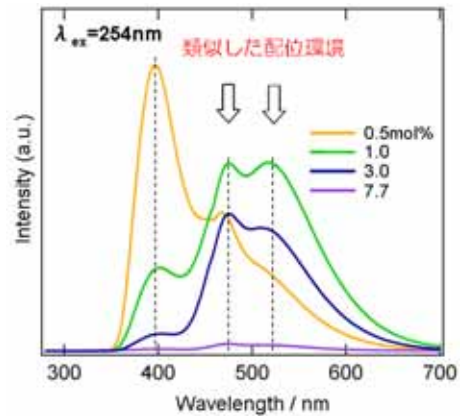


図 3 Eu^{2+} ドーブした酸化アルミニウム蛍光体における発光スペクトル

Eu^{2+} イオンはスピネルブロック中の酸化物イオンのみによる配位および微量の窒化物イオンも含む酸化物イオンから配位をされた複数種類の配位状態にある発光中心が存在することが明らかになった。

(3) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TaO}_2\text{N}$ 固溶体の生成と構造相転移

金属酸窒化物において、酸化物および窒化物イオンの役割は等価ではなく、それらの相対的な配置に起因する特徴的な物性が発現すると期待される。ペロブスカイトにおける誘電性もその一つである。Kimらは立方晶ペロブスカイト SrTaO_2N および BaTaO_2N は大きな誘電率をもつと報告した。

ゲル化窒化法 (1000、15 時間アンモニア気流中) によって x の全組成域において固溶体の単一相を得た。 $x < 0.4$ 未満の組成域では斜方晶、 $x > 0.4$ 以上の組成域では立方晶ペロブスカイトであった。端成分 EuTaO_2N は、真空封管中 1200 で 15 時間アニールすると結晶性の良い正方晶ペロブスカイトに相転移した。再度アンモニア窒化すると、立方晶に戻った。透過型電子顕微鏡観察から、この立方晶は図 4 のように c 軸方向が様々な方向

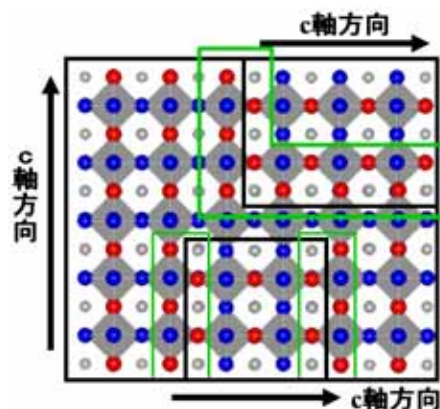


図 4 EuTaO_2N 立方晶ペロブスカイトを構成する正方晶マイクロドメインの模式図

に向く正方晶ペロブスカイトの微小領域の集合体による平均構造である可能性が明らかになった。SrTaO₂N および BaTaO₂N についても、同様な検討が必要である。

(4) ニオブアルミニウム酸窒化物の創製と超伝導性

ペロブスカイト型構造では、A サイトイオンはBサイトイオンに比べてイオンサイズが極めて大きい。イオンサイズに大差のない組み合わせについても、複金属酸窒化物が生成するはずである。

NbCl₅ と AlCl₃・6H₂O の混合比を変化しながらゲル化窒化合成を行い、岩塩型の平均構造をもつ新化合物(Nb_{0.56}Al_{0.44})(O_{0.38}N_{0.37}O_{0.25})を得た。この化合物を、ホットプレス装置を用いて 0.5 MPa の N₂ 雰囲気下で 1500 で 3 時間ポストアニールした。アニールにより T_c 10K の超伝導の体積分率が、図 5 に示すように 40%程度まで増えた。またこのとき結晶性が向上するとともに、透過型電子顕微鏡では導電経路の形成によると思われる 2 倍超格子が現れた。

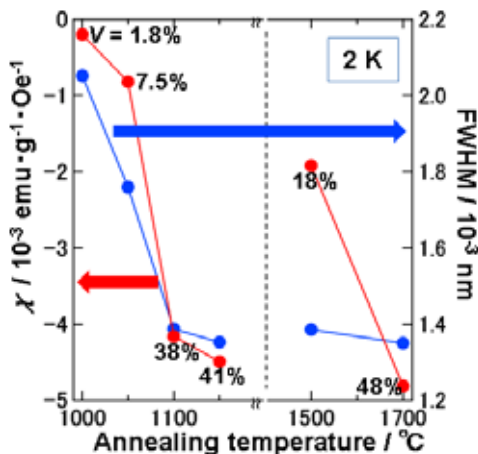


図5 Nb-Al 酸窒化物のアニール温度による結晶性および超伝導体積分率の変化

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)

[雑誌論文](計8件)

S. Yamamoto, Y. Ohashi, Y. Masubuchi, T. Takeda, T. Motohashi and S. Kikkawa, Niobium-aluminum oxynitride prepared by ammonolysis of oxide precursor obtained through the citrate route, J. Alloys and Compd., in press. 査読有

F. Tessier, P. Maillard, F. Cheviré, K. Domen, S. Kikkawa, Optical properties of oxynitride powders, J. Cer. Soc. Jpn., 117(1), 1-5

(2009). 査読有

X. Cailleaux, María del Carmen Marco de Lucas, O. Merdrignac-Conanec, F. Tessier, K. Nagasaka and S. Kikkawa, Structural study of gallium oxynitrides prepared by ammonolysis of different oxide precursors, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 045408 (2009). 査読有

S. Kikkawa, S.Ohtaki, T.Takeda, A.Yoshiasa, T.Sakurai and Y.Miyamoto, Manganese doped gallium oxynitride prepared by nitridation of citrate precursor, J. Alloys. & Compd., 450, 152-156 (2008). 査読有

S. Kikkawa, T. Takeda, A. Yoshiasa, P. Maillard and F. Tessier, Crystal structure and optical properties of oxynitride rare-earth tantalates RTa-(O,N) (R=Nd,Gd,Y), Mater. Res. Bull., 43, 811-818(2008). 査読有

S. Yamamoto, S. Kikkawa, Y. Masubuchi, T. Takeda, H. Wolff, R. Dronskowski and A. Yoshiasa, Chemical synthesis, structure elucidation, and quantum-chemical modeling of a Cr³⁺ doped gallium oxynitride made by precursor nitridation, Solid State Commun., 147, 41-45 (2008). 査読有

S. Kikkawa, N. Hatta and T. Takeda, Preparation of aluminum oxynitride by nitridation of a precursor derived from aluminum-glycine gel and the effects of the presence of europium, J. Amer. Ceramic Soc., 91(3), 924-928 (2008). 査読有

S. Kikkawa, K. Nagasaka, T. Takeda, M. Bailey, T. Sakurai and Y. Miyamoto, Preparation and lithium doping of gallium oxynitride by ammonia nitridation via a citrate precursor route, J. Solid State Chem., 180, 1984-1989(2007). 査読有

[学会発表](計15件)

吉川信一、日本化学会第 89 春季年会、日本大学工学部船橋キャンパス(船橋市)、3/27(2009)、ゲル化窒化合成した酸窒化物系光機能材料

宮明杏実、鱒淵友治、本橋輝樹、武田隆史、吉川信一、日本セラミックス協会 2009 年年会、東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市)、3/16(2009)、ゲル化窒化法による酸窒化ガリウムへの Co または Ni 添加効果

S. Kikkawa, Y. Masubuchi, T. Motohashi, The 25th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Hotel 現代(Kangnung, Korea), 11/19(2008), Oxinitrides- New Functional Ceramic Materials

浜出陽平、鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信二、平成 20 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、置賜文化ホール(米沢市) 11/6(2008)、ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{EuTa}(\text{O},\text{N})_3$ のゲル化窒化合成とアニール効果

大橋良央、山本伸一、鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信二、粉体粉末冶金協会平成 20 年秋季大会、九州大学医学部百年講堂(福岡市) 11/5(2008)、ゲル化窒化合成した複金属酸窒化物 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_y\text{N}_z$ (A:Nb, B:Al, Mg) の結晶構造および物性におけるアニール効果

Y. Masubuchi, S. Yamamoto, T. Takeda, FGM2008, 仙台国際センター(仙台市) 9/23(2008), Synthesis, Structure and Properties of Niobium Aluminum Oxynitride and Tantalum based Compound Prepared through Citrate Route.

宮明杏実、鱒淵友治、武田隆史、本橋輝樹、吉川信二、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場(北九州市) 9/19(2008)、Co, Ni 又は Zn イオンを共存させて生成した酸窒化ガリウム

S. Kikkawa, 4th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials, Hotel Jagdschloss Niederwald (Ruedesheim/Rhine, Germany), 9/1 (2008), Preparation and Doping of Gallium Oxynitride through Citrate Route

吉川信二、日本セラミックス協会基礎科学部会第 42 回基礎科学部会セミナー、岡山大学創立五十周年記念館(岡山市) 7/29(2008)、オキシナイトライドの低温合成とナノ構造形成

宮明杏実、鱒淵友治、吉川信一、日本化学会第 88 回春季年会、立教大学池袋キャンパス(東京都) 3/27 (2008)、酸窒化ガリウムの生成に及ぼす Co, Ni, Zn の添加効果

浜出陽平、鱒淵友治、吉川信一、日本化学会第 88 回春季年会、立教大学池袋キャンパス(東京都) 3/27(2008)、ペロブスカイト型酸窒化タンタルにおける酸素・窒素含有量

葭川充江、鱒淵友治、武田隆史、吉川信二、日本セラミックス協会 2008 年会、長岡技術科学大学(長岡市) 3/20(2008)、ゲル化窒化法による SiAlON の合成と蛍光体への応用

山本伸一、武田隆史、吉川信二、第 46 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋国際会議場(名古屋市)、1/11(2008)、酸窒化ニオブおよびタンタル系化合物のゲル化窒化合成と構造および物性

葭川充江、武田隆史、吉川信二、平成 19

年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、秋田県生涯学習センター分館・ジョイナス(秋田市)、11/1(2007)、ゲル化窒化法による Si-Al 酸窒化物蛍光体の合成

浜出陽平、武田隆史、吉川信二、日本化学会北海道支部 2007 年夏季研究発表会、旭川工業高等専門学校(旭川市)、7/21(2007)、ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{A}(\text{O},\text{N})_3$ への Eu 置換(A=Ca,La)

〔図書〕(計 1 件)

S. Kikkawa, Nanostructured functional nitride ceramics, "Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices", T. Y. Tseng, ed., American Scientific Publishers, Vol.3, 89-103 (2009).

〔その他〕

ホームページ等

<http://rose.hucc.hokudai.ac.jp/~q16641/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 信一 (KIKKAWA SHINICHI)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：1 0 1 2 7 2 1 9

(2) 研究分担者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：0 0 3 2 3 8 4 0
鱒淵 友治 (MASUBUCHI YUJI)
北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：8 0 4 6 6 4 4 0

(3) 連携研究者

なし