

## 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 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22605004

研究課題名（和文）銅置換によるアルミナ・カルシア系エレクトライド結晶の高導電化とそのメカニズム解明

研究課題名（英文）Improvement of high conductivity in alumina-calcia system electride crystals by copper-substitution and clarification of its electrical conductivity mechanism

研究代表者

田中 功 (TANAKA ISA0)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：40155114

研究成果の概要（和文）：

集光加熱 FZ 法より、コイル状フィラメントのハロゲンランプを用いることで気泡やサブグレインのない直径 15mm の大口径の Cu 置換 C12A7 高品質単結晶を育成することに成功した。Cu 置換 C12A7 結晶を真空雰囲気中でチタン金属と一緒に 1100°C、48 時間熱処理することにより、約 1890 S/cm の高い導電率が得られた。これは Cu 置換 C12A7 エレクトライドの結晶構造中の (Ca,Cu)-Al-O ケージが導電パスとなることに起因していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

We succeeded to grow bubble- and subgrain-free high quality single crystals of Cu-substituted  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (Cu:C12A7) with large diameter of 15 mm by the image-focus floating zone method using halogen lamps of a coil-shape filament. The Cu:C12A7 electrides, prepared by heating with tips of Ti metal at 1100 °C for 48 hours in vacuum, showed a high electrical conductivity about 1890 S/cm. The high conductivity may be due to a conducting pass along (Ca, Cu)-Al-O cages in the crystal structure of Cu:C12A7 electrides.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：アルミン酸カルシウム・単結晶育成・固液界面制御・還元熱処理

## 1. 研究開始当初の背景

家電や電子情報機器が急速に世界中に普及したことによって、In などの稀少金属の枯渇が懸念されており、特に、金属資源の少ない我が国においては、フラット・パネル・デ

イスプレイに不可欠な ITO 透明導電体に替わる透明導電体材料および高効率電子放出材料の開発が急務である。一方、アルミン酸カルシウム ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ; C12A7) は、(1)クラーク数の大きな元素のみから構成され安価で

かつ枯渇の心配がないこと、(2)熱処理により約 2.4 eV の低い仕事関数で約 1500 S/cm もの高い導電率を示すことから、有力な候補として挙げられる。

我々は、C12A7 中の Ca-Al-O 骨格構造中の一部を元素置換することで新機能創製や機能性向上を目指して、遷移金属イオンを置換固溶させた C12A7 単結晶の育成に着手してきた。特に、Cu<sup>2+</sup>イオンは、高温超伝導など電気伝導に関わることから、Cu 置換 C12A7 (Cu:C12A7) においてエレクトライド化により高導電性が期待される。しかし、その導電率の銅濃度依存性およびエレクトライド化の最適熱処理条件、銅イオンの原子価状態やその効果が明らかでない。また、これらを明らかにする上で Cu 置換 C12A7 の高品質単結晶育成技術の確立する必要がある。以上の問題点を克服することは、ITO に迫る高導電率の C12A7 エレクトライド結晶の開発に繋がる。

## 2. 研究の目的

In 等の稀少金属を用いない透明導電体や高効率電子放出材料の開発を目指して、アルミン酸カルシウム (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>; 以下、C12A7 と略す) 中に Cu<sup>2+</sup>を置換した Cu 置換 C12A7 高品質バルク単結晶を育成し、その育成結晶を用いて熱処理により高伝導率のエレクトライド結晶を合成する条件を明らかにするとともに、Cu 置換効果を詳細に調べることで ITO に匹敵する高導電体発見の手がかりを掴むことを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 無置換および Cu 置換 C12A7 単結晶の育成は、赤外線集光加熱式フローティング・ゾーン (集光 FZ) 法より行い、固液界面の形状制御法の検討や結晶育成条件の最適化を行うことで、気泡やサブグレインのない高品質単結晶の育成技術の確立を目指した。

(2) 育成単結晶のエレクトライド化に関しては、短冊状に加工した育成結晶を真空雰囲気中でチタン金属と一緒に 1100°C で熱処理を行い、熱処理条件と導電率との相関や銅置換効果を検討した。

(3) 育成結晶およびエレクトライド結晶を電子スピン共鳴(ESR)により 77K にて測定してスペクトルを比較検討することで、銅イオンの電子状態やケージ内に包接されている電子や酸化物イオンの状態を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 高品質単結晶育成技術の確立

集光 FZ 法による無置換および Cu 置換 C12A7 の単結晶育成に関しては、凹状の固液界面形状に起因してサブグレインやクラック、気泡が発生しやすいという問題があった。そこで、集光加熱ミラーの傾斜角や加熱光源であるハロゲンランプのフィラメント形状を検討した。

集光加熱ミラーの傾斜効果については、C12A7 の場合、集光加熱ミラーを傾斜すると固液界面の凹度がさらに大きくなることがわかった。固液界面形状が凸状であるルチル (TiO<sub>2</sub>) の場合には、集光加熱ミラーの傾斜角を大きくするに従って凸度が小さくなり平坦に近づいたことから、集光加熱ミラーの傾斜によって、集光位置が熔融帯の中心より下方に下がると考えられる。

ハロゲンランプのフィラメント形状の効果については、一般的な平板型フィラメントと特注のコイル型フィラメントを用いて Cu:C12A7 結晶を育成し、育成中に熔融帯を急冷してその育成断面中の Cu 濃度分布を EPMA により調べた (図 1)。その結果、コイル型フィラメントでは、結晶と熔融帯との固液界面の形状が凸状に反転していることが明らかになった (図 1)。このようなフィラメント形状による固液界面形状の変化は、図 2

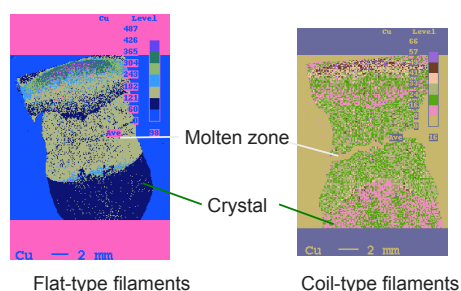
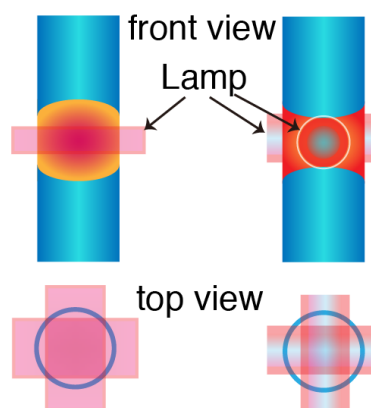


図 1 急冷固化した熔融帯中の Cu 濃度分布。



Flat-type filament Coil-type filament

図 2 フィラメント形状による熔融帯中の過熱状態の違い。

に示すように考察される。平板型フィラメントの場合は、4つのランプからの赤外線が熔融帯中央部分に集光して、さらにC12A7の熱伝導率が低いために中央部分が最も高温になり固液界面が凹状になると考えられる。一方、コイル型フィラメントでは、コイル型フィラメントの中心部分の温度がフィラメント部分よりも低温になることから、4つのランプからの赤外線が熔融帯中に集光したときに熔融帯の中央部分はその周辺部より低温になるために、固液界面が凸状になったと考えられる。

以上の結果をもとにして、コイル型フィラメントを用いて結晶育成を行ったところ、サブグレインや気泡のない直径15mmの大口径のCu置換C12A7単結晶を育成することに成功した(図3)。Cu置換C12A7育成結晶は、黄褐色透明であり、育成終端部にCuが濃縮されていた。さらに、EPMA分析の結果より育成結晶中のCu濃度は、約0.3at%Cuであり、仕込み組成の約1/3と低いことがわかった。この原因は、Cuの分配係数が1より低いことと結晶育成中に熔融帯中からCuが蒸発するためと考えられる。また、その育成結晶の育成垂直断面の背面X線ラウエ写真(図4)により<111>に成長した単結晶であることが確認できた。

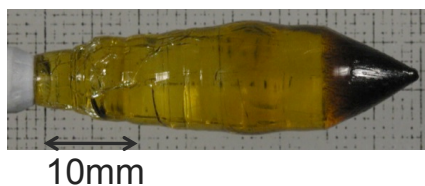


図3 Cu置換C12A7育成単結晶.

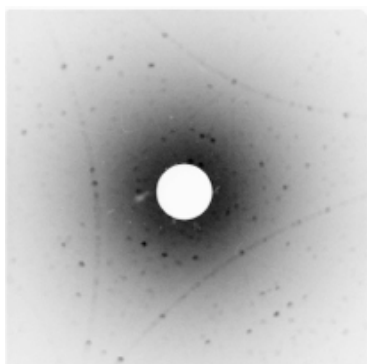


図4 育成垂直断面の背面X線ラウエ写真.

### (2) エレクトライドの合成と評価

育成単結晶のエレクトライド化条件と導電率との相関について検討した。図5に示すように、無置換C12A7結晶の場合には48時間の熱処理でも約150 S/cmの導電率であったが、Cu置換C12A7結晶ではわずか12時間の熱処理で約600 S/cmの高い導

電率が得られ、48時間の熱処理によって最大値1890 S/cmの高い導電率を得ることができた。このようにCu置換により短時間の熱処理で高導電率のエレクトライドを合成できることが明らかになった。さらに、72時間以上の熱処理でもCu置換C12A7は分解することなくわずかに導電率が低下する程度であり、無置換C12A7よりも熱的に安定であることがわかった。

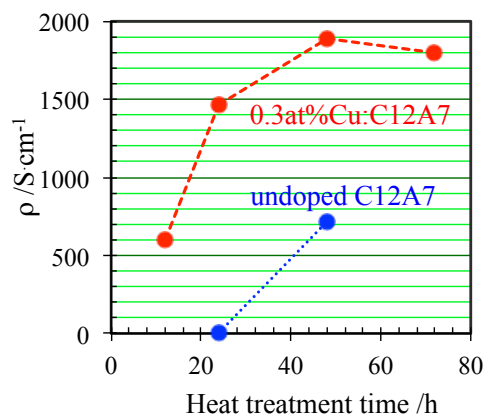


図5 無置換およびCu置換C12A7結晶の熱処理時間と導電率の関係(熱処理温度1100°C)。

### (3) エレクトライド中の電子状態の評価

ESR測定によりCu置換C12A7育成結晶及びエレクトライド結晶中のCuイオンの原子価状態や包接酸素、包接電子を評価した。その結果、図6に示すように、Cu置換C12A7育成結晶では、無置換C12A7育成結晶でも観測されたO<sub>2</sub><sup>-</sup>やO<sup>•</sup>の信号のほかにCu<sup>2+</sup>に起因すると考えられるg=2.100の信号が観測された。そして、熱処理を行うことにより、無置換C12A7エレクトライドと同じようにe<sup>-</sup>に対応する信号のみが観測されたことからエレクトライ

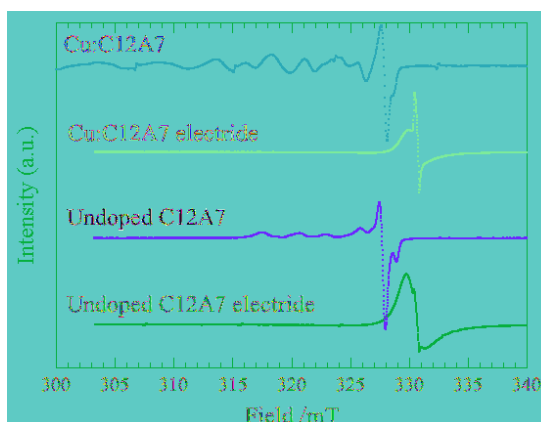


図6 育成結晶およびエレクトライド結晶のESRスペクトル(測定温度77K)。

ド化されていることが確認された。また、熱処理により  $g=2.100$  の信号が消滅したことから、Cu 置換 C12A7 結晶中には  $\text{Cu}^{2+}$  で存在し還元熱処理により  $\text{Cu}^+$  に還元されたと考えられる。このことから、Cu 置換 C12A7 エレクトライドではその結晶構造中の (Ca,Cu)-Al-O ケージが導電パスとなることが導電率の向上に起因していると考えられる。

以上より、本研究では、気泡やサブグレインのない直径 15mm の大口径の Cu 置換 C12A7 高品質単結晶をコイル状フィラメントのハロゲンランプを用いた集光加熱 FZ 法より育成に成功した。Cu 置換 C12A7 結晶は、無添加 C12A7 に比べて短時間の熱処理で高い導電率を示すことがわかった。これは Cu 置換 C12A7 エレクトライドの結晶構造中の (Ca,Cu)-Al-O ケージが導電パスとなることに起因していると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等 (研究代表者及び研究分担者には下線)

[学会発表] (計 10 件)

- ① Isao Tanaka, Control of Crystal-Liquid Interface during FZ Growth of Oxides, Workshop "Floating Zone Technique" (招待講演)、2013 年 2 月 21 日、ドイツ Leibniz Institute of Solid State and Materials Research.
- ② 柿澤浩太, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功、銅置換 C12A7 単結晶の FZ 育成における加熱ランプのフィラメント形状による固液界面形状への影響、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学.
- ③ 柿澤浩太, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功、銅置換 C12A7 単結晶の FZ 法による育成界面制御、第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2012 年 8 月 8 日、静岡大学浜松キャンパス.
- ④ Isao Tanaka, A.R. Sarker, Ryuichi Hada, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Control of Solid-Liquid Interface of Molten Zone by Mirror-Tilted Floating Zone Growth, 4th European Conference on Crystal Growth (ECCG4)、2012 年 6 月 18 日、英国 University of Strathclyde.
- ⑤ Kota Kakizawa, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Growth Interface Control for Cu-substituted Calcium Aluminate by FZ method, 4th European Conference on Crystal Growth (ECCG4)、2012 年 6 月 18 日、英国 University of

Strathclyde.

- ⑥ Isao Tanaka, Yohei Komaya, Takumi Shimomura, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, FZ Growth and Electrical Conductivity of  $\text{Cu}^{2+}$ -substituted Mayenite ( $\text{Ca}_{12-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) Single Crystals, 2011 KACG International Symposium on Crystal Growth (招待講演)、2011 年 10 月 14 日、韓国 Hanyang University.
- ⑦ 駒谷洋平, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功、銅置換アルミン酸カルシウム ( $\text{Ca}_{12-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) 単結晶のエレクトライド化と ESR 評価、電気化学会第 78 回大会、2011 年 3 月 31 日、横浜国立大学.
- ⑧ Yohei Komaya, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Preparation and Characterization of  $\text{Cu}^{2+}$ -substituted Calcium Aluminate Electride, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3)、2010 年 11 月 15 日、大阪国際会議場.
- ⑨ 駒谷洋平, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功、Cu 置換アルミン酸カルシウム ( $\text{Ca}_{12-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) 単結晶の FZ 育成とエレクトライド化、2010 年度セラミックス総合研究会、2010 年 9 月 2 日、北海道大学.
- ⑩ 羽田龍一, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功、傾斜ミラー型 FZ 法によるアルミン酸カルシウム ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) 単結晶の育成、第 26 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2010 年 7 月 22 日、日立市多賀市民会館.

[その他]

ホームページ等

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_DisInfo.Scholar/0/A7C97FEAF2387814.html](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisInfo.Scholar/0/A7C97FEAF2387814.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

田中 功 (TANAKA ISAO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：40155114

##### (2) 研究分担者

長尾 雅則 (NAGAO MASANORI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号：10512478

##### (3) 連携研究者

なし