

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 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760515

研究課題名（和文） 12CaO・7Al₂O₃(C12A7)結晶への高濃度置換ドーピングに関する研究研究課題名（英文） Research on high substitutional doping to 12CaO・7Al₂O₃ crystals

研究代表者

宮川 仁 (MIYAKAWA MASASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：40552667

研究成果の概要（和文）：12CaO・7Al₂O₃(C12A7)結晶の高圧合成を試みた。結果、圧力 2.5 GPa、1000℃でC12A7結晶が得られた。高濃度置換ドーピングによるその誘導体の高圧合成はできなかったが、同じ結晶構造をとる 12SrO・7Al₂O₃(S12A7)結晶の高圧合成に成功した。また、ヒーター内の温度分布の改善を試み、試料空間内に存在する温度差を～95℃から 10℃以下に低減し、より良質な試料が作製できる高圧セル構成を確立した。

研究成果の概要（英文）：High-pressure syntheses of 12CaO・7Al₂O₃(C12A7) crystals were examined. As a result, C12A7 crystals were obtained at ~2.5 GPa at ~1000℃. Although C12A7-derived materials were not formed by high substitutional doping at 2.5 GPa, 12SrO・7Al₂O₃ which has the isostructure with C12A7 was also synthesized under high-pressure. Further, improvement of a sample quality was realized by reducing the temperature distribution in a heater.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：高圧合成・置換ドーピング・典型金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

(1) 12CaO・7Al₂O₃(C12A7)結晶の特徴とそれに起因した新機能の発現

C12A7結晶はアルミナセメントの構成成分の1つとして昔から知られている物質である。CaOとAl₂O₃というよく知られた透明絶縁酸化物からなる本物質は、バンドギャップが～7 eVと非常に大きく、典型的なバンド絶縁体である。しかしながら、近年、このC12A7結晶を、半導体、金属的導電体、さら

には超伝導体までその電子輸送特性が制御できること、が見出されている。また、アルカリ金属と同程度に低い仕事関数を有しながらも化学的には安定な物質であることから、これまでにない新しい電子デバイス用の材料になる可能性を秘めている。このような新機能性の発現は、C12A7の結晶構造の特徴—サブナノメートルサイズ(0.4 nm)の籠状(ケージ)構造から構成されている—に起因している。

結晶構造は図1に示すように、単位格子は2分子単位 $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$ を含み、正に電荷した12個のケージからなる骨格 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ から構成される。 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ 骨格の電荷を補償するように、余った2個の酸素イオン(O^{2-} 、以後自由酸素イオンと呼ぶ)が12個中2個のケージに包接されている。この特徴をわかりやすく組成式で表現すると $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ と書くことができる。これまで自由酸素イオンは OH^- や F^- などの一価の陰イオンと置換可能であることが知られていたが、近年、 O^{2-} 、 H^+ 、 e^- に置き換えることで、超酸化作用、光誘起永続的電子伝導、金属的電子伝導といった新しい機能がC12A7派生物質中に見出されている。

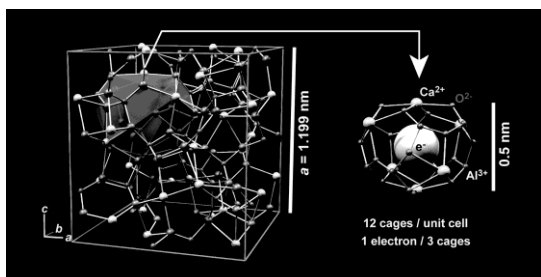


図1 C12A7結晶の構造

(2) 電子ドーピング後の電子輸送特性

化学量論組成のC12A7はキャリア電子が存在しないため電気的絶縁体である。伝導度は通常の装置では測れないほど低く、 $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ 以下である。しかしながら、C12A7の自由酸素イオンを電子で置き換える(C12A7:e)ことで包接電子濃度を増やしていくと、伝導度は急激に増大するだけでなく、その温度依存性が、半導体的挙動から金属的挙動まで変化し、室温においても 1500 Scm^{-1} もの大きな電気伝導度を示すようになる。C12A7:eの電子構造を考える上で、通常物質と大きく異なる特徴的なことは、ケージ内の電子の波動関数は特定の構成イオンに属さず、ケージ内の自由空間が量子箱(*particle in a box*)的な状態を形成していることにあり、これがつながってケージ伝導帯(*cage conduction band, CCB*)をつくっていることである。ケージ内に導入された電子が移動するためには、隣の空のケージに移動する必要がある。しかし、包接電子濃度が少ないときには、電子を包接したケージはクーロン相互作用によって歪んで安定化しており、そのエネルギー準位は隣の空のケージよりも0.4 eVほど低くなる。従い、電子が移動するには熱的にCCBまで励起される必要があるため、半導体的挙動を示す。さらに包接電子密度を上げていき、ある閾値($\sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)を超えると局所的なケージの歪がほとんど無くなる。このため、包接電子と隣接する空の

ケージのエネルギー差がなくなり、すべてのケージ中に波動関数がほぼ均一に広がる。このとき、包接電子は移送障壁を伴わずにケージ内を通りながら伝導できるようになるため、金属的挙動を示すようになる。このようにして、C12A7の金属化(絶縁体—金属転移)が起こる。

(3) 本研究課題で期待すること

上述したように、自由酸素イオンを電子で置き換えていくにつれ、結晶内に存在する局所的な歪みが緩和され、結晶全体に均一化されていく。同時に結晶内にランダムに存在する自由酸素イオンの数が減少するため、結晶の周期性も改善されていく。結果として $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度の電子を導入したにもかかわらず、包接電子の移動度はその濃度の増加とともに増加する。これは一般的な半導体におけるキャリア濃度と移動度の関係とは対照的に異なる。つまり、導入されたドープメント自身が、高濃度になるとそれがキャリアの散乱中心として働くため、あるキャリア濃度を超えると移動度は減少していく。

これまでの研究では全ケージ数に対し、その1/3の数までしか電子を導入できておらず、空のケージがまだ2/3存在し、さらに包接電子を導入できる余地がある。つまり、一般的な半導体とは異なる電子輸送機構を示すC12A7:eに、さらに高濃度の電子を包接させることで、その電子輸送特性の向上が期待できる。また、超伝導転移温度(T_c)も、包接電子濃度の増加とともに上昇する傾向がみえており、C12A7:eにおける T_c の向上も期待される。さらには、バンド計算の結果から、CCBの上部はCaのd軌道成分が混じっていることが示唆されており、CCBが電子で満たされていく過程で、電気特性だけでなく磁気特性がどのように変わっていくかなど、高濃度電子ドーピングができれば、思わぬ新物性の発現も期待できるかもしれない。

酸化物の多様な物性—磁性、誘電性、電子伝導性、そして超伝導性などには、その物質の構成成分として含まれる遷移金属や希土類イオンが、重要な役割を果たす不可欠なイオンであることが少なくない。資源として豊富であるが、電子活性な機能材料としては見込みがない、と考えられている典型金属酸化物で、このような機能性が実現できるある方法を示すことができれば、酸化物材料の新機能開拓において、対象となる物質群が広がることに繋がり、ひいては、これまででない物性が発見されることが期待できる。

2. 研究の目的

これまでの研究では、理論上限濃度近くまでの電子ドーピングに成功しており、これは電子の導入可能な全ケージ数の1/3に相当す

る。つまり、格子骨格に何らかしらの細工をすることで、残り 2/3 の空のケージへ電子を導入できる可能性が残っている。

本研究では、格子骨格への置換ドーピング等の欠陥制御を試みることで、現状活用されていない空のケージも含めた全てのケージへイオン・電子が導入できる物質を合成し、その結果として物性値の向上や新しい機能性の発現を目指すことにある。

3. 研究の方法

C12A7:e の最大包接電子濃度は格子骨格の正の電荷量で制限されるため、格子骨格を構成する陽イオンを、より高い価数の陽イオンで置換する必要 ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ など) がある。これまでの包接電子濃度上限値を超えた電子ドーピングを実現するためには、最大で 30% 程度、陽イオンサイトを他の陽イオンで置換する必要がある。しかしながら、~10% を超える量の置換ドーピングを通常の固相反応による合成で行うのは困難である、と予測される。本研究では、軽元素である Ca と Al を置換するため、より大きなイオン半径のイオンを導入するケースが多いと予測される。つまり、結晶格子が押し広げられた高濃度の点欠陥が導入されるため、通常の固相反応による合成では、結晶格子が不安定になり、結晶相が分解し、置換が難しい、と推測される。そこで単純に、これを抑制するために、1) 外力を加えながらの結晶成長、又は、2) 単結晶基板による拘束を利用した結晶成長、を行うことで高濃度置換ドーピングされた C12A7 誘導体合成を試みる。従い、1) 高压合成と 2) 単結晶基板を用いたエピタキシャル成長、という 2 つの合成手法を柱に、物質合成に取り組む。さらに 1) に関しては、密閉系での合成プロセスであるので、陰イオンまで含めて反応前後でトータルの組成量は変わらず、適切に出発原料組成を調整することで、電子ドープされた C12A7:e が直接得られる可能性がある。これは、次のボトルネックになると予測されるプロセス、還元処理による電子ドーピング、が回避できることに繋がるため、成功すれば研究効率が上がるだけでなく、合成手法としても、有用な手法が新たに確立できたことになる。そこで本研究では、通常の大気下とは異なる条件下での合成手段として、1) の高压合成に注力して取り組むことにした。

4. 研究成果

(1) C12A7 結晶の高压合成と高压セルの改良

高压環境という特殊な環境を利用するためには、C12A7 結晶が高压下でも相が分解せずに存在している必要がある。そこでまず、C12A7 結晶が安定に存在できる圧力・温度領域を求めるために、C12A7 結晶粉末の高温高

压処理をおこなった。ベルト型高压装置を利用し、印加圧力を 6 GPa に固定し、温度 1300°C - 1700°C の範囲で処理した場合、C12A7 結晶の残留は確認できなかった。次に、処理温度を 1300°C に固定し、印加圧力を下げたところ、3 GPa で C12A7 結晶の残留が確認できた(図 2)。

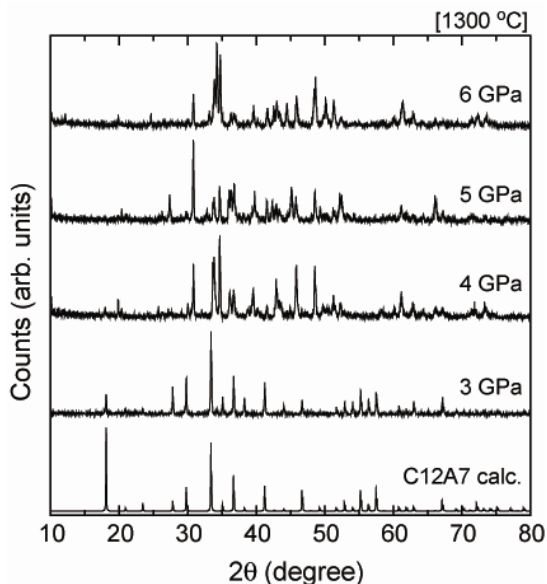


図 2 高温・高压処理後の C12A7 結晶の XRD パターン

従い、C12A7 結晶は高温・高压下では、圧力が 3 GPa を越えると、その結晶構造を維持できず、結晶相が分解することがわかった。

以上の結果を基に、出発原料から直接、C12A7 結晶の高压合成を試みた。出発原料には、CaO、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末を用い、秤量・混合後、混合粉末を Pt カプセルに閉じ込み、高压セルへ組み込んだ。結果、3 GPa、1300°C で合成された試料は、C12A7 結晶の生成が認められたが、試料厚み方向に対して、C12A7 結晶の生成量依存性が認められた(図 3)。

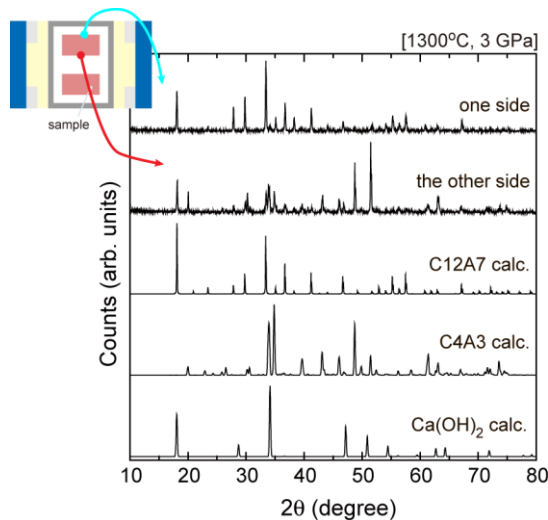


図3 高压合成後のXRDパターン

この主な原因を、ヒーター長さ方向 (= 試料厚み方向) に存在する温度勾配のため、と考え、ヒーターの長さ・厚み等、高压セルの構成を変え、ヒーター内の温度分布の改善を試みた。元来、既存の試料構成が、圧力 5.5 GPa、温度 1500°C 近傍で、その温度勾配を利用したダイヤモンド単結晶育成を念頭に設計された高压セル構成である事を考えると、均一な試料を合成するには、試料空間内の温度分布を制御できることが重要なキーとなることが推測される。

高压セルの材質やサイズ、それをサポートするガスケットの大きさなどを最適化することで、圧力 2.5 GPa で 2000°C まで安定に長時間維持できる高压セル構成を見出した。その上で、ヒーター両端の厚みを薄くすることで両端近傍の抵抗値を変化させ、ヒーター長さ方向に対する発熱効率を制御することで、ヒーター内の温度分布の改善を試みた。図4には熱電対(W/Re5-26)により測定した、試料空間内の温度差を示す。

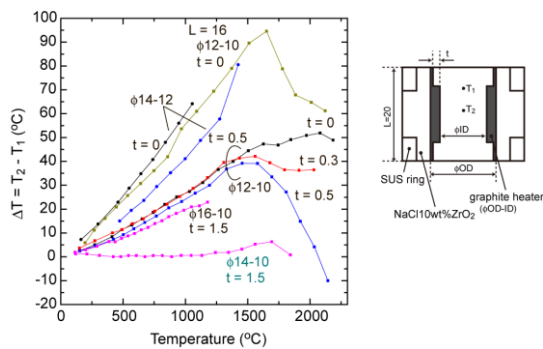


図4 圧力 2.5 GPa における各温度での試料空間内の温度差(左)と高压セル構成の断面図(右)

図4から最適なヒーターの形状にすることで、加熱温度によらず、中心部と端部の温度差を以前の~95°Cから約 10°C以内に低減できることがわかった。また、地質温度計を用い、試料温度を見積もることも試みたが、その温度分布は 10°C以内に収まっており、熱電対を用いた結果と矛盾しない結果であった。改善された高压セルを用い、再度、C12A7 結晶の高压合成を 2.5 GPa で行った結果、試料厚み方向に見られた生成量依存性が改善されていることが認められた。つまり、必要とされる温度・圧力領域で均一な温度分布を与える試料構成の確立に成功した。

(2) C12A7 結晶誘導体の高压合成

前節で述べた、未ドーピングの C12A7 結晶が合成できる圧力・温度条件とその高压セル構成

に基づき、Ca サイトへの Y 又は Lu の置換ドーピング、Al サイトへの置換ドーピングとしては、Si、Ge、Zr、Hf、Nb、Ta、Sn のそれぞれの元素を試みた。圧力を 2.5 GPa で、温度 900°C から 1300°C まで変えて合成した結果、C12A7 結晶単相を得ることはできなかった。図5にはこのとき得られた試料の代表的な XRD パターンを示す。

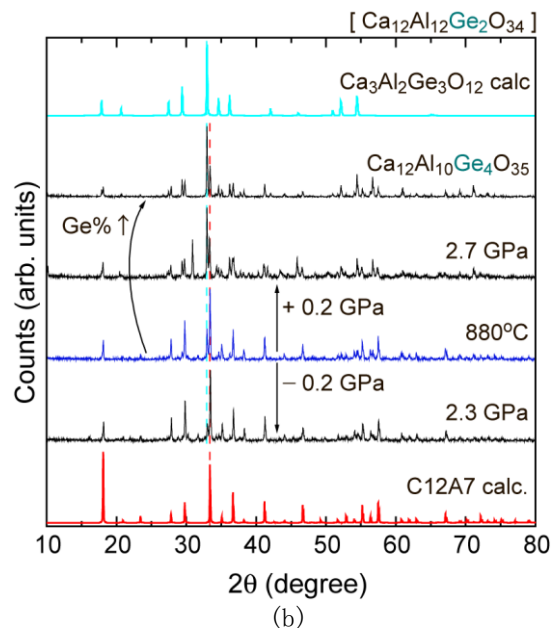
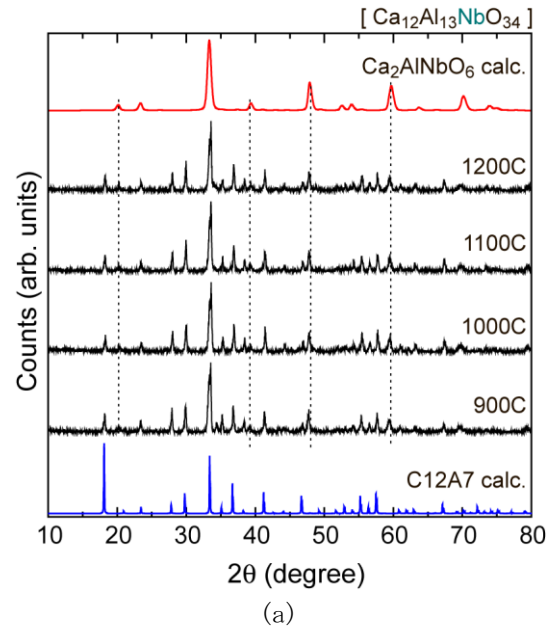


図5 2.5 GPa で置換ドーピングを試みた試料の XRD パターン [(a) Nb ドーピング、(b) Ge ドーピング]

不純物として生成した相の構造はおよそ 2 種類に分けられ、1 つはペロブスカイト構造系であり (Zr、Hf、Nb、Ta、Sn ドーピング)、もう 1 つはガーネット構造系であった (Y、Lu、Si、Ge ドーピング)。これら 2 つの構造は目

的とする C12A7 結晶がとるマイエナイト構造よりも密度が高い結晶構造である。一般に、物質に圧力を印加していくと、圧力の増加にともない、物質の構造はより密度の高い構造にその結晶構造を変えていく。つまり、今回の結果は、合成時の圧力が、マイエナイト構造の安定に存在しえる圧力領域よりも高かったため、その圧力領域でより安定な構造である、より密度の高い結晶構造へ移ってしまったことが示唆される。

一方で、圧力誘起による構造相転移の臨界圧力は、同じ結晶構造の物質でも、その構成元素の大きさにより異なることが知られている。またその圧力の閾値は、陽イオンの大きさが大きくなるほど、小さくなる傾向がある。つまり、C12A7 結晶の陽イオンを、Y のような、より大きな陽イオンで置換した場合、2.5 GPa よりも低い圧力領域でしか結晶構造が安定に維持できない可能性が推測される。そこでマイエナイト構造が安定な相として存在できる圧力領域の下限を見積もるために、構成元素が Ca でなく Sr であり、同じ結晶構造をとる $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (S12A7) 結晶の高压合成を次に試みた。

(3) S12A7 結晶の高压合成

出発原料には、SrO、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末を用い、秤量・混合後、混合粉末を Au カプセルに閉じ込み、高压セルへ組み込んだ。高压合成は、0.7~2.5 GPa、400~1300°C の圧力・温度領域で試みた。また、原料中の OH 濃度 (Al_2O_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の混合比で調整) も変化させた。

まず、合成圧力を C12A7 結晶の高压合成条件と同じ圧力である 2.5 GPa とし、温度 500°C ~ 1300°C の範囲で処理した場合、いずれの OH 濃度でも、S12A7 結晶の生成は認められず、組成の異なる酸化物、水酸化物の生成のみが得られた(図 6)。

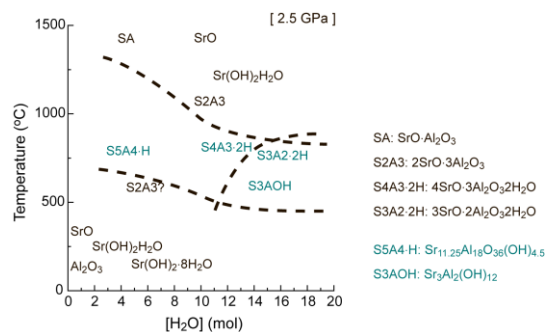


図 6 2.5 GPa における合成温度と仕込みの OH 濃度に対する生成相の変化

次に、合成圧力の影響を調べるために、処理温度を 600°C と一定にし、印加圧力を減少さ

せていったところ、OH 濃度の少ない領域では、S12A7 結晶の生成が確認できた(図 7)。

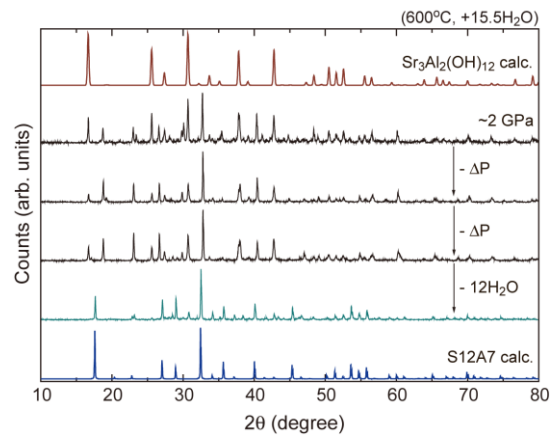


図 7 600°C で高压合成後の XRD パターン

そこで、S12A7 結晶の生成が確認できた合成圧力で、再度、合成時の印加圧力を一定に保ち、処理温度を変化させた場合、500°C ~ 600°C 程度でのみ S12A7 結晶が生成することが認められた。メインに生成する相の変化をまとめると図 8 のようになる。図から S12A7 結晶の高压合成は、常圧合成と比較し、合成条件が厳しくなることがわかるが、常圧合成で得ることが困難である焼結体が得られるため、今後の物性測定に対する有用性が期待される。

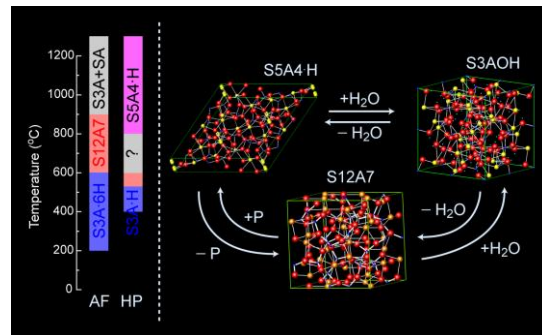


図 8 温度・圧力・OH 濃度による生成相変化の概略図

以上の結果、C12A7 結晶が合成できる 2.5 GPa の圧力では、同じ結晶構造をとる S12A7 結晶は生成せず、組成のずれた、より高密度である $\text{Sr}_{11.25}\text{Al}_{18}\text{O}_{36}(\text{OH})_{4.5}$ が生成する。つまり、Ca イオンをより大きな Sr イオンに全て置換したといえる S12A7 結晶を得るためには、2.5 GPa より低い圧力領域 (0.5~0.7 GPa) に圧力を下げる必要があることがわかった。このことは、C12A7 結晶への高濃度置換ドーピングにおいて、ドーパントとなる元素の大きさに応じて、合成圧力を 2.5 GPa から 0.5 GPa まで調整することにより、より密度の高い構造である、ペロブスカイト構造やガーネット構

造が安定に生成することを抑制し、ドーパントが不純物相としてはき出されないように調整できる可能性を与える。

C12A7 結晶への置換ドーピングにおいては、合成時の圧力をドーパントの大きさに応じて微妙に調整する必要があることがわかったが、2.5 GPa 以下の圧力を精度良く、再現性を保ちながら制御するためには、高压装置の圧力・温度制御の高度化を進める必要がある。その理由は、高压発生装置が、実際の圧力・温度を直接的にモニターしていないことにある。加えて、2.5 GPa 以下の圧力を校正できる標準物質がほとんど知られていないため、精度の良い校正が困難であることも挙げられる。再現性を保ちながら精度良く圧力を発生するためには、圧媒体の種類や加圧時の高压装置システムの温度など、試料の圧力・温度へ影響を与えるパラメータを洗い出すことが必要である。現状、その影響を抑えるように高压部材を管理するだけでなく、装置周りの環境も一定下の温度に保つことで、毎回の発生圧力の誤差を 0.1 GPa 以内に抑えられる見込みがあり、この問題に対応できそうである。それらをクリアした上で、構造相転移のシーケンスを起こす圧力・温度の境界領域近傍を対象に、温度・圧力を微妙に変えながら合成を行っていき、ドーパントが母物質の結晶格子に溶け込まれる最適な条件を探索することで、高压環境の有用性の有無が明確になる、と期待する。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① 宮川仁、谷口尚、室町英治、12Sr0・7A12O3 結晶の高压合成、第 52 回高压討論会、2011/11/9、沖縄キリスト教学院大学(沖縄)
- ② 宮川仁、谷口尚、室町英治、12Ca0・7A12O3 結晶及びその誘導体の高压合成、第 51 回高压討論会、2010/10/21、戦災復興記念館(仙台市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮川 仁 (MIYAKAWA MASASHI)

物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：40552667

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし