

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420708

研究課題名(和文) 元素ドーピングによるアルミン酸カルシウム・エレクトライド単結晶の電子活性機能創製

研究課題名(英文) Creation of electroactive function in single crystals of calcium aluminate electrides by element doping

研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：40155114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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、遷移金属元素や希土類金属元素をドーピングしたアルミン酸カルシウムC12A7の高品質バルク単結晶を育成し、その育成結晶をエレクトライド化して元素ドーピング効果を調べた。

その結果、固液界面形状を制御して溶媒移動浮遊帯域溶融法(TSFZ法)で結晶育成を行うことによりC12A7バルク単結晶中のドーパント濃度を制御することができた。さらに、希土類金属元素の置換はわずかな固溶量でもC12A7エレクトライドの電気伝導率の向上に効果的であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To aim development of transparent conductors and high-efficiency electron emitters without rear metals such as indium, high quality bulk single crystals of transition metal or rear-earth metal doped calcium aluminate C12A7 were grown, and the element-doping effects on the electrical properties in the electrides prepared using the grown crystals were investigated.

As the results, crystal growth by the traveling solvent floating zone (TSFZ) method with control of solid-liquid interface led to control dopant concentration in single crystals of transition metal or rear-earth metal doped C12A7. It was found that the rear-earth metal doping is effective on improvement of electrical conductivity in C12A7 electrides even though the solubility into C12A7 is very low.

研究分野：無機合成化学，結晶工学

キーワード：アルミン酸カルシウム 単結晶育成 FZ法 エレクトライド C12A7 固溶限界 分配係数

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・ディ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 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, 以降 C12A7 と省略) は、①クラッ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。

C12A7 は Ca-Al-O 骨格構造中に O^- や O_2^- の活性酸素を高濃度で包接する特異な性質を有することが、東工大の細野秀雄教授らの研究グループによって発見された。我々は、細野グループと共同研究を行って C12A7 バルク単結晶の育成に着手した。そして、我々が育成した C12A7 単結晶を用いた新機能創製の研究の結果、C12A7 結晶の透明半導体化や C12A7 結晶のエレクトライド化に成功している。

一方、上述の研究と平行して、我々は、C12A7 中の Ca-Al-O 骨格構造中の一部を遷移金属元素で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元素置換 C12A7 単結晶の育成に着手してきた。その結果、 Cu^{2+} において良質な Cu 置換 C12A7 結晶を育成することに成功した。さらに、その単結晶の熱処理によるエレクトライド化において、無添加 C12A7 結晶よりも短い熱処理時間で高い導電率が得られることがわかった。しかし、 Cu^{2+} の固溶限界が約 1.0 at% と小さいため、 Cu^{2+} に替わるドーピング元素の探索が求められている。また、ドーピング効果の精密測定には、C12A7 単結晶中のドーパント濃度を制御する技術を確立する必要がある。以上の問題点を克服することにより 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

本研究では、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、C12A7 中に遷移金属元素や希土類金属元素をドーピングした 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、元素ドーピング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

本研究では、以下に沿って、遷移金属元素や希土類金属元素をドーピングした C12A7 高品質バルク単結晶を育成し、そのエレクトライド化による電気的特性評価について検討した。

(1) Cu 置換 C12A7 の均一組成単結晶の育成:

固液界面形状の制御や溶媒を用いた溶媒移動浮遊帯域溶融 (TSFZ) 法での結晶育成により組成の均一化を行った。

(2) 希土類金属元素置換 C12A7 単結晶の育成: C12A7 中への希土類金属元素の固溶限界や分配係数を測定して置換固溶に最適な元素を決定し、その希土類金属元素について C12A7 単結晶育成を行った。

(3) エレクトライド結晶の電気的特性評価: 育成結晶のエレクトライド化および電気的特性の測定により、エレクトライド特性の向上を目指す。

4. 研究成果

(1) Cu 置換 C12A7 の均一組成単結晶の育成

① 固液界面形状の制御

四楕円面鏡型 FZ 装置を用いた単結晶育成において、加熱光源であるハロゲンランプのフィラメントの形状がコイル型の場合に、固液界面の形状を凹状から凸状に反転できることを見出し、それによってクラックや気泡を抑制できたとともに育成結晶の径方向の Cu 濃度が均一になることを明らかにした。従来

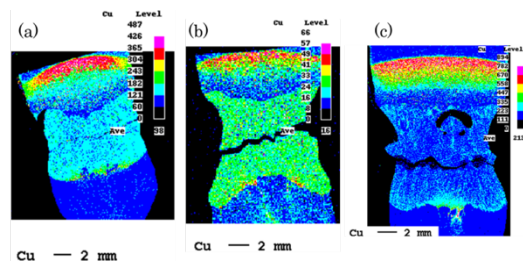


Fig. 1 急冷した溶融帯試料の Cu 濃度分布

- (a) Flat-type ハロゲンランプのみ
- (b) Coil-type ハロゲンランプのみ
- (c) Coil-type/Flat-type ランプの混用.

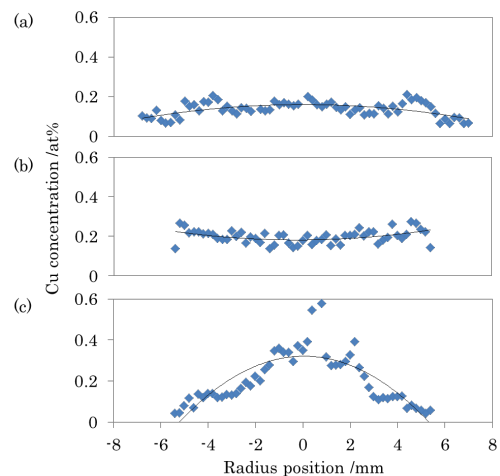


Fig. 2 育成結晶の径方向の銅濃度分布

- (a) Flat-type ハロゲンランプのみで育成した結晶,
- (b) Coil-type ハロゲンランプのみで育成した結晶,
- (c) Coil-type/Flat-type ランプを混用して育成した結晶.

の平面型とコイル型のランプを混用することで固液界面形状は平坦に近づくが、組成的過冷却が起りやすくなり Cu 濃度が不均一になることがわかった。

また、ミラー傾斜型四楕円面鏡型 FZ 装置では、平坦型ランプを用いても固液界面が凸状になり、凸度がミラー傾斜角度に依存せず 0.10 であり平坦に近づくことが明らかになった。

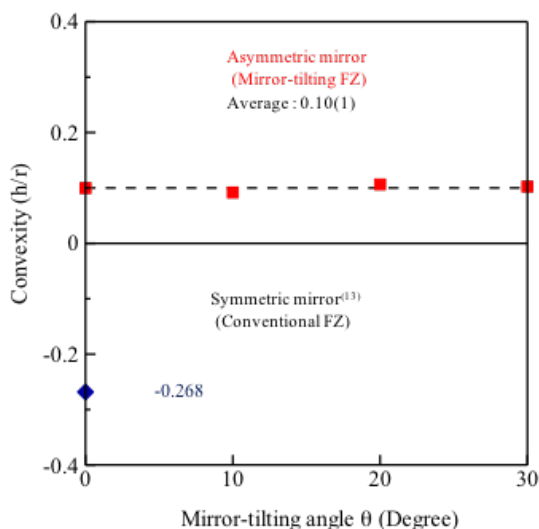


Fig. 3 ミラー傾斜型 FZ 装置で形成した熔融帯の固液界面の凸度。

② TSFZ 法による単結晶育成

0.3 at%Cu の原料に対して 1.0 at%Cu 組成の溶媒を用いて、酸素雰囲気中でミラー傾斜角度 20°, 育成速度 1.0 mm/h で TSFZ 法により育成した結果、気泡のない黄色透明な単結晶が得られた。EPMA による定量分析の結果より、育成結晶中の育成方向の Cu 濃度は、 0.31 ± 0.03 at%Cu と均一であることがわかった。

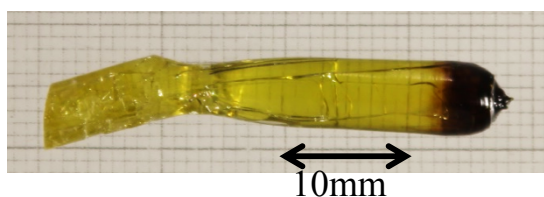


Fig. 4 Cu 置換 C12A7 育成単結晶

(2) 希土類金属元素置換 C12A7 単結晶の育成と希土類金属元素の分配係数および固溶限界の決定

Y, Ho, Er, Nd をそれぞれ置換した C12A7 について FZ 法により結晶育成を行った。育成結晶中のドーパント濃度は育成方向に沿って不均一であった。そこで、育成初期部および育成終端部の分析により分配係数と固溶限界を決定した。その結果、希土類金属元素と Ca^{2+} のイオン半径の差が小さいほど固溶限界は大きくなるが、最も固溶限界が高い Nd で 0.91 at%Nd であった。一方、分配係数は、Y, Ho, Eu, Nd でそれぞれ 0.057, 0.10, 0.075, 0.091 であり

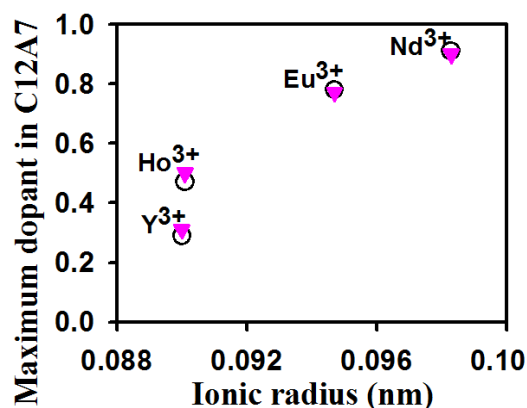


Fig. 5 希土類金属元素置換 C12A7 結晶中の希土類金属元素の最大固溶量とイオン半径の関係。

イオン半径に依存せず、Cu などの遷移金属より小さいことがわかった。したがって、希土類金属原子置換の場合にも組成制御のためには TSFZ 法により結晶育成を行う必要がある。

(3) エレクトライド結晶の電気的性質評価

1100°C, 48 時間のアニール条件において、Cu 置換, Nd 置換および無置換 C12A7 エレクトライドの室温での電気伝導率は、それぞれ 632, 1158, 888 S/cm であり、Nd 置換により電気伝導率が増大することが明らかになった。しかし、Nd 置換の場合には、アニール時間を長くすると大きく低下し短時間のアニールが有効であることがわかった。

Cu 置換 C12A7 エレクトライドの熱電材料としての可能性を調べた。その結果、キャリア濃度 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ で金属的な温度依存性を示しゼーベック係数が金属並みに小さくなることを明らかにした。その一方で、アニール条件によりキャリア濃度を制御することで熱電特性を向上できることを示唆した。

以上より、本研究では、固液界面形状を制御して TSFZ 法で結晶育成を行うことにより C12A7 単結晶中のドーパント濃度を制御することができ、遷移金属元素や希土類金属元素を置換した C12A7 高品質バルク単結晶を育成することに成功した。さらに、希土類金属元素の置換はわずかな固溶量でも C12A7 エレクトライドの電気伝導率の向上に効果的であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① Satoshi Watauchi, Takumi Shimomura, Minako Yamanaka, Isao Tanaka, Crystal Growth and Characterization of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) Doped with Transition-metal Elements (Mn, Fe, Co, Ni and Cu), J. Flux Growth, 査読有, Vol. 9, No. 1, 2014, pp. 11-13.

〔学会発表〕(計 9 件)

- ① Md Mozahar Ali, Masanori Nagao, Satoshi

- Watauchi, Isao Tanaka, Floating zone growth and characterization of $12(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O})_7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) single crystals, 第 18 回結晶成長国際会議 (国際学会)、2016 年 8 月 7 日～8 月 12 日、名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)
- ② Erika Maruyama, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Crystal growth of Cu-substituted Mayenite single crystals by the FZ method using mirror-tilted type furnace, Pacificchem 2015 (国際学会), 2015 年 12 月 15 日～12 月 20 日、Hawaiian Convention Center(米国・ホノルル市)
- ③ 丸山恵李佳, Md. Mozahar Ali, 土屋寛太郎, 丸山恵史, 森 孝雄, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, 銅置換 Mayenite 単結晶の TSFZ 育成と熱電特性評価、第 10 回日本フラックス成長研究発表会、2015 年 12 月 11 日、信州大学 (長野県・長野市)
- ④ 丸山恵李佳, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, ミラー傾斜型集光炉を用いた TSFZ 法による銅置換 Mayenite 単結晶育成、第 45 回結晶成長国内会議、2015 年 10 月 19 日～10 月 21 日、北海道大学 (北海道・札幌市)
- ⑤ Md Mozahar Ali, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Floating zone growth and characterization of $12\text{Ca}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ and Nd^{3+}) single crystals, 第 28 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2015 年 9 月 16 日～9 月 18 日、富山大学 (富山県・富山市)
- ⑥ 丸山恵李佳, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, 銅置換 C12A7 単結晶の FZ 育成におけるミラー形状の影響、第 9 回日本フラックス成長研究発表会、2014 年 12 月 11 日～12 月 12 日、高知大学 (高知県・高知市)
- ⑦ 山田瑞紀, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, ブリッジマン法による C2A7 エレクトライド結晶の育成、第 27 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9 日～9 月 11 日、鹿児島大学 (鹿児島県・鹿児島市)
- ⑧ Kota Kakizawa, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, FZ growth and electride preparation of Cu-substituted mayenite single crystals, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), 2013 年 10 月 28 日～2013 年 10 月 31 日、University of Rennes 1 (フランス・レンヌ市)
- ⑨ 田中 功, 柿澤 浩太, 長尾 雅則, 綿打 敏司, 固液界面形状制御による銅置換アルミン酸カルシウム単結晶の高品質化、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 09 月 04 日～2013 年 09 月 06 日、信州大学工学部 (長野県・長野市)

[その他]
研究室ホームページ
<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/research/16>
山梨大学研究者総覧
http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisInfo.Scholar/4_3_20/A7C97FEAF2387814.html
6. 研究組織
(1)研究代表者
田中 功 (TANAKA, Isao)
山梨大学・大学院総合研究部・教授
研究者番号：40155114
(2)研究協力者
綿打敏司 (WATAUCHI, Satoshi)
長尾雅則 (NAGAO, Masanori)
柿澤浩太 (KAKIZAWA, Kota)
山田瑞紀 (YAMADA, Mizuki)
ALI, Md Mozahar
丸山恵李佳 (MARUYAMA, Erika)