

研究活動報告

固相制御研究分野 (1996.1~1996.12)

教 授：島田昌彦；助教授：山根久典（4～）；助手：窪田俊一
内田 聡（1～3）

研究留学生：R. L. Stangler（1～7）

大学院生：林 高広，鈴山雄吾，野村 誠，山本賢太，泉 誠
長沢 徹，森田浩一郎

本研究分野は、高性能ファインセラミックス材料の創製と特性評価の研究を行うことを目的として、既存セラミックス素材の高性能化と新規セラミックス素材の探索を中心とした研究を行っている。1996年の研究活動の概略を以下に述べる。

1. 高次構造制御機能融合セラミックス材料の開発研究

機械的性質に機能が付与された高次構造制御機能融合セラミックス材料は広範な用途へ利用されることが期待されている。この材料においても、すべてのセラミックスに共通の弱点である脆さを克服することは重要な課題である。セラミックスを強靱化するためには、応力誘起相変態を利用するのが、もっとも有望な方法の一つである。現在、応力誘起相変態による強靱化が達成されているセラミックスは、ジルコニアのマルテンサイト変態を利用したものだけである。

最近、本研究分野では希土類アルミネート ($\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) が1000℃以上の高温で相転移を起こすことを明らかにした。本年は、 $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ について、高温 X 線回折で高温相転移の際の構造変化を調べた。その結果、高温相の格子体積が低温相のものに比べて、約0.5%小さいことや格子体積変化に異方性があること、相転移の際に結晶構造に大きな変化が認められないことなどを明らかにし、マルテンサイト変態との関連を考察した。また、 MgO と $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の複合セラミックスを作製し、それらの熱膨張挙動を明らかにした。現在、複合化による高温相の安定化や応力誘起相変態と機械的性質の関係について研究を進めている。

2. 第一遷移金属四ゲルマニウム化合物の合成と特性評価

第一遷移金属四ゲルマニウム化合物 $\text{T}_{1-x}\text{T}'_x\text{Ge}_4$ (T, T' : 第一遷移金属) は、5.5~7.5GPa 程度の圧力下で合成される化合物群である。本系の化合物群は、成分元素中の遷移金属原子のサイズと平均価電子数で結晶構造や磁気的特性が異なる点より、新規電子化合物群であるといえる。

本系化合物群の結晶構造と磁性との相関を明らかにすることを目的として、高圧下における液相からの徐冷、析出により CoGe_4 の単結晶を育成し、結晶構造解析を行った。また、併せてリートベルト法を用いて MnGe_4 の結晶構造解析も行った。これらの化合物はいずれも $\beta\text{-NiHg}_4$ 型格子を基本格子とし、 CoGe_4 では基本格子が三次元的に規則配列した構造を、 MnGe_4 では c 軸方向に一次的に配列した構造をしていることが判明した。 MnGe_4 、 CoGe_4 とともに遷移金属原子とゲルマニウム原子との原子間距離はこれらの原子半径よりも短くなっており、磁気特性と併せて考察すると電子の移動を伴う化学結合を有することが判明した。現在 FeGe_4 の結晶構造を解明するべく単結晶の育成を試みている。

3. 高輝度発光材料の開発研究

インターネット、情報ハイウェイなど社会の高度情報化に伴い、その媒体となるディスプレイの果たす役割は益々重要になってきている。これらに用いられる蛍光体については、ディスプレイの高精細度化、大型化に伴い、さらなる高輝度化が求められている。

本研究では、結晶構造と構成元素をパラメーターとする材料設計手法を用いて蛍光体中の量子

化学的レベルでの現象をコントロールし、高輝度蛍光体を合成することを目的とした。母結晶としては付活剤の置換されるサイト間距離が他の蛍光体の母結晶と比較して長く、またその配置が二次元的である $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ を用い、濃度消光を起こし難い高付活剤濃度型蛍光体として $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ ($\text{R}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) を合成することができた。これらの発光減衰曲線から蛍光体中の付活剤間でのエネルギー回遊について考察したところ、母結晶中の付活剤置換サイトの次元性を反映した準二次元的な回遊によって解析をおこなうことができた。また付活剤間でのエネルギー移動確率が他の蛍光体と比較して小さくなり、母結晶中の付活剤の置換されるサイト間距離が長いことによるエネルギー回遊の抑制が裏付けられた。現在、Apatite 構造をもつ $\text{Sr}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$, Melilite 構造をもつ $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ を母結晶とした蛍光体を合成し、その発光強度の付活剤濃度依存性、発光減衰曲線など光学的特性と結晶構造の関連について考察中である。

4. 組成傾斜化による広温度域高誘電性材料の開発

BaTiO_3 で代表される強誘電体酸化物は、Curie 温度 (T_c) 付近において誘電率が急激に増大する。 BaTiO_3 の T_c は 390K 付近にあるが、 SrTiO_3 や BaZrO_3 などを添加して T_c を室温付近に下げ、さらに CaTiO_3 や MgTiO_3 などの添加物で T_c 付近の急激な誘電率の温度変化を小さくすることにより、室温付近での誘電率変化が少ない高誘電率セラミックコンデンサーが作製されている。本研究では、Curie 温度を異にする強誘電体（たとえば SrTiO_3 $T_c < 20$ K と BaTiO_3 $T_c \sim 390$ K, KTaO_3 $T_c < 10$ K と KNbO_3 $T_c \sim 720$ K）の傾斜組成連続固溶体を作製し、添加物制御で得られる高誘電率セラミックスよりも広範な温度領域で高誘電率を有するセラミックスを開発することを目的としている。

傾斜化には、積層試料の固相拡散による方法と連続固溶体融液からの非平衡冷却による方法の 2 つについて検討している。積層固相拡散法では、単成分である BaTiO_3 と SrTiO_3 、およびそれらの固溶体セラミックスを積層し、常圧下およびホットプレスを用いた加圧下で加熱して各成分を固相拡散させることにより、組成傾斜高誘電率セラミックスを作製する。非平衡冷却法では、全組成領域で連続固溶体を形成する $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ について、その融液を種々の速度で冷却し、各結晶粒内の中心部から外部に向かって組成が傾斜した単結晶試料の作製を行った。大きさ約 1mm の $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 単結晶が合成され、X線マイクロアナライザー分析の結果、単結晶内部が Ta に富み周辺部に向かい Nb 成分が連続的に増加する組成傾斜の状態が明らかになった。現在、冷却速度と組成分布の関係を解析し、誘電率の周波数依存性や温度特性の評価を進めている。

5. 金属ナトリウムフラックス法による窒化物の合成と結晶化学

窒化物は、酸化物やハロゲン化物など他の無機化合物に比べ物質探査が十分行われていない未知の物質群であり、新しい特性をもつ新物質の発見が期待される。本年は、新物質探索に取り組むにあたり、金属ナトリウムフラックスを用いた窒化ガリウムの合成を行った。

窒化ガリウムは、青色発光ダイオードの素材として近年注目されている窒化物である。最近では、半導体薄膜プロセスを応用した窒化ガリウム青色半導体レーザーの開発研究が盛んに行われている。より高度に組織や構造が制御された薄膜素子を作製するために、GaN 自体の単結晶基板の作製が望まれている。従来の研究では、1000℃を越える温度での気相からの単結晶成長や、1500℃, 1GPa を越える超高压下での GaN 単結晶の作製が行われていた。本研究では、金属ナトリウムフラックスを用いることにより、600℃といったきわめて低い温度でも窒化ガリウムの単結晶が成長することを発見した。現在、単結晶育成条件や成長機構を詳細に研究し、より大型の単結晶作製プロセスを検討している。