

<記事>固相制御研究分野 (1999.1-1999.12) (研究活動報告)

著者	島田 昌彦, 山根 久典, 窪田 俊一, 渡辺 俊六, 長沢 徹, 癸生川 幸嗣, 後藤 昌大, 高橋 広己, 青木 真登, 田中 裕之, 原 治也
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	55
号	1/2
ページ	126-127
発行年	2000-03-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/34286

【研究活動報告】 固相制御研究分野(1999. 1~1999. 12)

教 授: 島田昌彦

助 教 授: 山根久典

助 手: 窪田俊一, 渡辺俊六

大 学 院 生: 長沢 徹, 癸生川幸嗣, 後藤昌大, 高橋広己, 青木真登,
田中裕之, 原 治也

本研究分野は、高性能先端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。1999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。セラミックスの弱点である脆さを克服するための有望な方法のひとつに、応力誘起相変態を利用した強靱化が考えられる。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。

希土類アルミネート($RE_4Al_2O_9$)では、1300 K以上の高温で相転移があることが明らかになっている。この相転移はマルテンサイト的な変位型無拡散の変態と考えられ、新たな強靱化セラミックス素材となる可能性がある。本年は、 $Gd_4Al_2O_9$ セラミックスの高温破壊強度が高温相転移温度と密接な関係にあるという研究成果を基に、高温相転移温度と相転移のヒステリシスを変化させる目的で、 $Gd_4(Al_{1-x}Ga_x)_2O_9$ の焼結体を作製し、焼結体の熱膨張と相転移のヒステリシス挙動の詳細な研究を行った。固溶体ではガリウム置換量が増加するに伴い、相転移温度は上昇し、熱ヒステリシスは小さくなることが判明した。また、AlをGaで100%置換した $Gd_4Ga_2O_9$ は、熱膨張率測定の際、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ と Gd_3GaO_6 の2相に分解することが明らかになった。従来の研究では、 Gd_3GaO_6 のX線粉末回折像は空間群Pnnaの斜方晶系で説明されていたが、その結晶構造の詳細は明らかにされていなかった。粉末X線回折データを用い、直接法とリートベルト法でその結晶構造を調べた結果、この結晶は Er_3GaS_6 と同形の斜方晶系で、空間群はCmc2₁、格子定数 $a = 8.9928(1)$ 、 $b = 11.2809$ 、 $c = 5.4116(2)$ Åであることが明らかになった。対称中心がなく、c-軸方向に伸張した GaO_4 四面体の配列から、優れた圧電特性や非線形光学特性が期待される。今後、これらの特性の評価を行う予定である。

2. $Na_2O-CaO-Ta_2O_5$ 系における新規化合物の探索

酸化物強誘電体では、ペロブスカイト型構造の $BaTiO_3$ で代表されるように酸素の歪んだ六配位八面体内に遷移金属元素が入っている。この八面体の歪みの原因は、 d^0 の電子配置で生ずる二次のヤンテラー効果によって説明される。本研究では、 d^0 電子配置に着目し、遷移金属原子を中心とした酸素の配位多面体が低対称となる新規物質を探索し、対称中心をもたない新たな物質の合成を試みている。本年は、遷移金属元素にTaを選び、 $Na_2O-CaO-Ta_2O_5$ 系でTa(V価)の d^0 配置を有する物質の合成を行った。その結果、新規の結晶構造を持つ $Na_2Ca_3Ta_2O_9$ を見出した。この物質の単結晶を作製し、X線回折法で結晶構造解析を行った。

$Na_2Ca_3Ta_2O_9$ の結晶は三方晶系に属し、空間群はR32で対称中心がない。六方晶系で結晶格子を表わすと、格子定数は $a = 5.6969$ 、 $c = 23.523$ Åであった。Na, Ca, Taの各原子は酸素の六配位三方プリズム内に位置し、c軸方向にそって-Na-Ta-Ta-Na-(vacant)-Ca1-Ca2-Ca1-(vacant)-の繰り返し単位で各原子が配列している。2つの

TaO₆三方プリズムは、三角底面を共有して[Ta₂O₆]⁸⁻を形成している。Ta 原子と面共有された O 原子との結合距離は 2.133 Å で、共有されていない O 原子との結合距離は 1.907 Å である。このような面共有三角プリズム構造を有する Ta 酸化物は他に例がない。

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、大型化に加えて、PDP や FED といった従来の CRT とは異なった蛍光体の励起方法を用いた新しいディスプレイも登場し、さらなる高輝度化、耐劣化が求められ、新規の蛍光体の開発が望まれている。

本研究では、母結晶の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ている。本年は、トリジマイト関連化合物において特に発光材料の母結晶となりうる可能性を検討しつつ、化合物としての合成報告のない CaSrAl₄O₈ を対象とし、Ca 又は Sr サイトに Eu²⁺ を付活した蛍光体を合成し特性評価を行った。CaSrAl₄O₈ を母結晶として、Ca サイトおよび Sr サイトに約 5% の Eu²⁺ を付活した単一相の合成に成功した。Eu²⁺ 付活試料は約 440 nm の青色発光を示し、すでに報告されているトリジマイト型 CaAl₂O₄、SrAl₂O₄ へ Eu²⁺ を付活したものの発光特性と異なることが判明した。この原因は、付活された Eu²⁺ がやや異なった結晶場に置換固溶しているためと考えられるが、詳細な検討には結晶構造の精密な解析が必要である。

4. GaN 単結晶の育成

六方晶ウルツ型構造の窒化ガリウム (h-GaN) は、青色発光ダイオードや青色半導体レーザの素材として近年注目されている III-V 窒化物である。より高度に組織や構造が制御された窒化ガリウム薄膜素子を作製するために、h-GaN 単結晶基板の作製が望まれている。従来の研究では、1300 K を越える温度での気相からの単結晶成長や、1800 K、1 GPa を越える超高压力下での単結晶育成が行われていた。本研究では、Na 融液を用いることにより、900 K で GaN の単結晶が成長することを発見した。本年も引き続き大型単結晶の作製プロセスの構築を目的として、単結晶育成に必要なフラックス量や温度などの基本的な作製条件の検討を進めている。また、Na の代わりに K 融液を用いることにより、h-GaN の多形である立方晶閃亜鉛鉱型構造の窒化ガリウム単結晶 (c-GaN) の合成に初めて成功した。c-GaN は、従来、薄膜作製プロセスや超微粉作製プロセスのみで合成されており、結晶構造の詳細は明らかにされていなかった。本研究では、合成された c-GaN 単結晶を用い、X線回折法によりその結晶構造を解析した。

5. 多成分系窒化物の合成

新たな機能性無機材料の探索的研究のひとつとして、多成分系窒化物の合成を進めている。窒化物は酸化物やハロゲン化物、硫化物などに比べて物質探査が進んでいない物質群で、今後、新たな機能性材料が見出されることが期待されている。本年は、ナトリウムフラックス法により Ba-In-Cu-N 系の化合物の合成を試み、新規化合物 Ba₄In₂CuN₂ を発見した。単結晶 X線結晶構造解析の結果、単斜晶系、空間群 C 2/m、格子定数 a = 13.5625(17), b = 2.9873(5), c = 9.94510(12) Å, β = 100.348° で、結晶構造中に、In-In のジグザク一次元鎖が存在することが明らかになった。Cu 原子は N 原子により直線 2 配位され N=Cu=N の分子基を構成している。この物質は、空気中では不安定で分解する。現在、不活性雰囲気下における特性評価法を検討している。