

「秩序と物性」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成 16 年度終了研究課題—

研究総括 曾我 直弘

1. 研究領域の概要

物質の低次元化、非晶質化、ハイブリッド化などにより生じる構造や組織上の秩序性の変化と物性との関連を原理的に明らかにして、高性能・新機能の金属・無機・有機・複合材料の創出に結びつけようとするものである。例えば、秩序・無秩序の制御と物性評価、種々の物性と秩序性との相関の定量的評価、構造・組織秩序性と外場応答性、電子・原子・分子の相互作用と機能発現などに関する研究、およびこれらの応用研究を含む。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表 参照

3. 選考方針

- 1) 選考は「秩序と物性」研究領域で設けた選考委員会(総括および領域アドバイザー)で行う。
- 2) 選考方法は書類選考、面接選考および総合選考とする。
書類選考で約 20 名選出し、面接選考を実施する。
- 3) 研究総括の基本的な考え方
人物、研究課題、研究計画の 3 側面から判断し、独創性、発展性、研究規模を勘案する。
 - ① 独創性(新規性、独自性)および発展性(将来、分野)に富むこと。
 - ② 理論と実験にバランスがとれていること。
(例えば、シミュレーションのみというのは、余程の場合を除いて歓迎しない。)
 - ③ 3年間で実施可能であること。

4. 選考の経緯

書類選考は、研究総括が応募内容を研究分野別に仕分け、その分野を専門とする領域アドバイザーに査読を依頼した。一課題につき 4 人の領域アドバイザーが評価を行い、研究総括は全員の書類を評価するした。

面接選考は、1 人当たり 30 分(発表 15 分、質疑 15 分)で行った。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	113 名	22 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 13 年 12 月～平成 16 年 11 月 (内野、下山)

～平成 17 年 3 月 (岩村、長田、岸田、任、前川、宮坂、森、森口)

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議 7 回開催 (H13.12, H14.5, H14.11, H15.5, H15.10, H16.6, H17.1)

異分野の研究者間交流を実現できる絶好の機会ととらえ会議を運営した。

内容は、研究計画・進捗の紹介、領域アドバイザーコメント、研究者の紹介コーナー(課題にかける夢、研究への取り組み方、・・・)、領域アドバイザーの特別講演等である。

隔回ごとに英語による発表、質疑を実施した。

(2) 研究総括の研究実施場所訪問:

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究進捗状況の確認、研究環境の整備や安全対策のチェック、組織の責任者への協力依頼を行った。

(3) ナノテク分野合同研究報告会

平成 17 年 1 月 13 日品川プリンスホテル新館において、さきがけナノテク分野(「組織化と機能」「秩序と物性」「ナノと物性」「光と制御」の 4 領域)の研究終了報告会およびポスター展示を合同で開催した。(参加者 471 人)

7. 評価の手続き

研究総括が個人研究者からの報告・自己評価をもとに、領域アドバイザーの協力を得て行った。また、領域会議での研究進捗発表、外部発表の内容、特許出願実績等を考慮した。さらに一般公開の研究報告会において、産学官の参加者から研究成果に対する意見・評価を受け、それらを参考にした。

最終年度は期途中で研究期間の延長が認められ、8 名が平成 16 年度末を希望し了承された。しかし、評価の手順については、当初予定の平成 16 年 11 月を仮の終了時期とみなし、研究報告書、事後評価報告書は平成 17 年 3 月に提出した。

(評価の流れ)

平成 16 年 11 月	研究終了
平成 17 年 1 月	研究報告会開催
平成 17 年 2 月	研究報告書提出および自己評価提出
平成 17 年 3 月	研究総括による評価

8. 評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通しての新たな知見の取得などの研究成果状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 研究結果

既存の材料設計指針が物質の組成に重きがかかっている懸念から、物質の構造に軸足を移して、新規な物性を評価し、組成と構造の関連性を把握し、そこから新しい材料設計指針の基盤づくりをしたいという思い入れがあり、領域名を「秩序と物性」とした。さらに研究者には、従来の研究会や学会とは異なる色々な材料分野の研究者が集まる機会を活かして、研究方法、着眼点、考え方、研究への取組み方などを学び、研究の世界を広げていくことをお願いした。個々の研究者の進捗結果については、研究課題別評価に記載されているので、ここでは2期生全体について述べる。

2期生には「秩序と物性」領域が新たな発想による秩序(構造)と物性との関係解明への挑戦と、新材料への足掛かりを見出すことを軸にした研究を期待した。無機材料、金属、有機、複合材料など様々な分野から選考を突破した研究者には、分野の垣根を越えて、研究手法や取組み方を学び、多くの仲間を得ること、研究結果は世界に受け入れられるべきで、そのためには語学力を向上されんことを特にお願いした。研究者が一堂に会する領域会議は、絶好の機会であるため、研究進捗結果だけでなく、それらの努力を垣間見たり、動機付けとして意義深いものにするべく運営した。特に、測定専門の研究者がモノ造りの分野にも入り込み、面白さや難しさを経験した結果、特許出願に結びつけたり、自分の研究には関係が薄いと思われる研究者のアプローチが大いに参考になったり、研究進捗発表時の質問で抜け落ちていた点を自覚できたりした話を伺うと、各研

研究者が自分の殻を破り、成長のきっかけを掴んでいただいたのではないかと思います。

たとえば内野隆司は非晶質構造に関するシミュレーションを得意としているが、非晶質シリカの近距離構造と光スペクトルとを関連づけ、発光現象の解明に実績を挙げてきている。これは継続研究課題に採択された。

下山淳一は独自の酸素濃度を測定する手法を開発して、層状酸化物の酸素原子濃度と物性変化を追跡し、熱電特性に関して興味ある結果を示した。

任暁兵は点欠陥秩序の対称性原理のアイデアを金属材料に適用し成功した経験を発展させ、さきがけ研究では強誘電体について適用し、鉛フリーの圧電材料開発への手がかりを掴んだ(nature materials)。この結果はNIMSにおいてマルチクライアント研究課題として取り上げられ、多くの企業の参加を得て、昨年末より実用化基礎研究に入っている。

宮坂等の一次元鎖磁石の研究に関して、単分子磁石に関する最近の画期的な研究業績のひとつとして最近のアメリカの雑誌に紹介された。海外学会からの招待講演の依頼も増えており、今後の活躍が楽しみである。

森孝雄はホウ素系ネットワーク物質の磁性や熱電特性について、先端をいく結果を次々と発表し、とくに海外から高く評価されている。

3年間の期間内でこれという成果は当初から期待はしていない。むしろ、さきがけ研究期間を充電期間として、研究課題や研究に対する姿勢、他の研究者から何かを学ぶこと等々を期待していた。その結果、全研究者がこの期待に応えてくれたものと感じている。特に特許については、半数の研究者が特許出願の経験が無かったにもかかわらず、20件の出願申請(内外)できたことは、さきがけ研究に前向きに取り組んでいただいた証しであると思う。

10. 評価者

研究総括 曾我 直弘 独立行政法人産業技術総合研究所 理事

領域アドバイザー氏名

相澤 龍彦	東京大学国際・産学共同研究センター	教授
安藤 健*	GE 東芝シリコン株式会社技術研究所	所長
伊藤 節郎	旭硝子(株) 中央研究所	特別研究員
遠藤 忠	昭栄マテリアル(株)	常務取締役
奥居 徳昌	東京工業大学大学院理工学研究科	教授
河本 邦仁	名古屋大学大学院工学研究科	教授
春田 正毅	(独)産業技術総合研究所評価部	首席評価役
板東 義雄***	(独)物質・材料研究機構	フェロー
松重 和美	京都大学	副学長
三友 護**	(独)物質・材料研究機構物質研究所	特別研究員

* 安藤健氏は平成14年3月31日まで参画。

** 三友護氏は平成12年度の領域アドバイザーとして参画。

*** 板東義雄氏は平成13年度より三友護氏の後任として参画。

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	3	86	89
口頭	158	101	259
その他	13	2	15
合計	174	189	363

(2)特許出願件数

国内	国際	計
21*	3	24

* JST以外からの出願4件を含む

(3)受賞等

長田実	日本セラミックス協会	進歩賞(H16.5)
	同上	研究奨励賞(H15.10)
	日本MRS学会	奨励賞(H14.12)
前川英己	固体イオニクス学会	ポスター展示賞(H16.6)
宮坂等	日本化学会	進歩賞(H16.3)
森口勇	日本吸着学会	奨励賞(H16.9)

(4)招待講演

国際	21件
国内	26件

別紙

「秩序と物性」研究領域 研究課題名および研究者氏名

研究者名 (参加形態)	課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
岩村栄治 (専任)	電子線リソグラフィによる炭素系 ハイブリッド構造膜の創製と高機能化 (東京大学国際・産学共同研究センター)	(独)科学技術振興機構 さきがけ研究者 (株)神戸製鋼所 研究員)	44
内野隆司 (兼任)	非晶質ポーラスシリカの微細構造制御 と光機能発現 (神戸大学理学部化学科)	神戸大学理学部化学科 助教授 (京都大学化学研究所 助教授)	42
長田 実 (兼任)	光による強相関電子系の秩序制御と高 次物性応答 (物質・材料研究機構 物質研究所)	物質・材料研究機構物質研究所 主任研究員 (日本学術振興会 特別研究員)	39
岸田英夫 (兼任)	強相関電子系の非線形光学特性の解 明と新光機能材料の探索 (東京大学大学院新領域創成科学研究 科物質系専攻)	東京大学大学院新領域創成科学研 究科 助手 (同上)	42
下山淳一 (兼任)	層状酸化物の選択的組成制御と 新機能の開拓 (東京大学工学部総合研究機構)	東京大学工学部総合研究機構 助教授 (同上)	41
任 暁兵 (兼任)	点欠陥秩序の対称性と特異なマルチス ケール現象 (物質・材料研究機構材料研究所)	物質・材料研究機構材料研究所 主幹研究員 (同上 主任研究員)	48
前川英己 (兼任)	イオン伝導体のナノ配列制御と新規機 能の発現 (東北大学学際科学国際高等研究 センター)	東北大学大学院工学研究科 助手 (同上)	41
宮坂 等 (兼任)	単次元鎖磁石の構造秩序性と磁性 制御 (東京都立大学大学院理学研究科)	東京都立大学大学院理学研究科 助手 (同上)	47
森 孝雄 (兼任)	ホウ素系ネットワーク物質における物性 制御 (物質・材料研究機構物質研究所)	物質・材料研究機構物質研究所 主任研究員 (同上 研究員)	38
森口 勇 (兼任)	セラミックス薄膜構造のナノオーダ秩序 制御と光電気化学物性 (長崎大学工学部応用化学科)	長崎大学工学部応用化学科 助教授 (同上)	44

研究課題別評価

1 研究課題名: 電子線リソグラフィーによる炭素系ハイブリッド構造膜の創製と高機能化

2 研究者氏名: 岩村栄治

3 研究のねらい:

本研究では a-C をベースにナノグラファイト、カーボンオニオン、CNT などをハイブリッド／ナノコンポジット薄膜化した材料システムを提供することにより、次世代機能デバイス等への応用を促進し、工業的発展への貢献を最終的なゴールと考えた。すなわち炭素薄膜の秩序／無秩序構造制御による三次元的なハイブリッド／ナノコンポジット化と、新たな薄膜材料設計および形成プロセスの基礎を構築することを目標とした。具体的には、比較的低温で容易に形成できる a-C 薄膜形成と、電子シャワーによる低エネルギー付与という新しいプロセスの組み合わせによる微細構造改質を着想して、低温かつ簡便なる手法で薄膜形状のハイブリッドカーボンを実現することを試みた。a-C 膜は広範囲の密度におよぶ準安定構造が比較的容易に制御でき、さらに各種の第二、第三元素のドーピングも比較的容易である。一方、電子線照射プロセスでは、照射パラメータ(電子のエネルギー(加速電圧)、照射率および照射時間)をそれぞれ独立かつ精密に制御でき、低エネルギー電子線を用いることで照射欠陥の導入を最小限として、さらに、エネルギー吸収が照射物質の密度に依存することを利用したパターン形成が期待できる。このプロセスを利用して、触媒金属や炭素間結合の励起を利用した a-C のネットワーク再構成(秩序化)機構と電子線照射効果を明らかにして、さらに金属マスク等を用いた電子線リソグラフィーによって、アモルファス構造とナノオーダーの秩序化構造を持ったハイブリッド構造膜を形成できると考えた。そして、この新たなハイブリッド構造の配列、周期性や異方性と特性の相関関係を定量化し、構成ユニットの物性差や次元性と構造異方性を応用した高機能薄膜を開発することを目指した。

4 研究成果:

低エネルギー電子線照射プロセス

本研究では、ハイブリッド・ナノコンポジット化技術として、構造変化の起点となる要因を意図的に導入したアモルファス膜形成と、低エネルギー電子線によるエネルギー付与をおこなう後処理からなる、これまでにない薄膜の構造改質プロセスを構築し、低温かつ簡便なプロセスでハイブリッドカーボンが形成できることを実証した。特に、この電子線照射プロセスは、50keV 以下の電子エネルギー、減圧および大気圧の雰囲気ガス中での照射、シャワー状の一括照射、低二次放射線発生、さらに被照射体の密度変化を利用したエネルギー吸収の違いを利用した局所的なエネルギー付与、などの特徴を持ち、低温・簡便システムでの急速加熱冷却ツールとして、薄膜の構造改質プロセスにおいて有用であることを示した。すなわち、このプロセスでは、最大の加熱条件でも、飽和温度は約 450K にとどまり、さらに試料ステージ温度は約 310K 程度で、炭素膜構造の改質が実現された。ドーズ量は $6.0 \times 10^{11} \text{sec}^{-1} \text{mm}^{-2}$ であり、透過電子顕微鏡において、通常の観察モードにおける電子ビームや、局所照射によるカーボンオニオン形成が報告されている電子ビームの $10^{18} \sim 10^{19} \text{sec}^{-1} \text{mm}^{-2}$ に比べ非常に小さい。よって、はじき出し効果、電子間相互作用、加熱効果の3つが主に挙げられる電子線照射効果において、後述するグラファイト状構造形成では、主に Si 基板表面でのエネルギー吸収による加熱効果が支配的要因と推定された。一方、照射エネルギーが非常に小さく、照射率も小さいので 10sec~40ksec の照射時間ではフルエンスも十分に小さく、dpa $\ll 10^{-6}$ と推定され、電子線照射によるはじき出し効果は無視できる。電子間相互作用の影響、すなわち電子励起による構造変化を実験的に検証するのは非常に困難であるが、比較的低温、さらには、グラファイトクラスターのサイズ増加と、電気的・光学的特性変化等が、数秒から数分の照射で認められたことから、短範囲領域の構造改質には影響を与えている可能性

は高いことが確認された。さらに、比較的低密度で、適当な異方性を持った a-C ネットワークでは、この電子的な相互作用により秩序化範囲が拡大すると考えられた。

ダイナミックな構造変化を利用したハイブリッド構造

Fe、Co、Ni はグラファイト化を促進させる元素として知られ、CNT の合成においても触媒粒子として用いられている。本研究でもこれらの元素を同時スパッタにより薄膜に添加し、低エネルギー電子線照射による低温でのアモルファスからグラファイト化への構造改質の起点となることを実証した。構造秩序化過程は、例えば Fe 添加の場合、

- (1) 電子線照射前:約 1nm 径の amorphous-Fe 粒子が a-C 中に均一分布
- (2) a-Fe 粒が凝集、fcc-Fe に結晶化、結晶粒の孤立化
- (3) fcc-Fe 微結晶の粒成長(界面反応律速によるオストワルド成長)
- (4) 第一段階のグラファイト化: fcc-Fe 結晶粒の周縁にオニオン状構造形成
- (5) 第二段階のグラファイト化: Fe が拡散消失した領域にプレート状構造形成

であり、球殻状に積層したオニオン状と、プレート状の二種類のグラファイト構造が、ダイナミックな膜構造の二段階にわたるプロセスを経て形成されることを明らかにした。オニオン状構造は粒成長過程で収縮していく添加金属結晶粒の周囲にグラファイト構造が順次内側に向かって形成していく。プレート状構造は、添加金属元素の拡散消失によって形成された比較的低密度の a-C 領域において、金属微粒子の存在とは直接無関係に、最初にせいぜい 1~2nm 程度の微細なグラファイトの基本構造ユニット(BSU:Basic structure unit)が形成され、さらにその集合体がナノテクスチャーを形成した後に、互いに連結してユニットサイズを拡大し、プレート状に成長していくものと考えられた。このような構造変化の結果、a-C 膜から、3つの構造、すなわち、面内相関距離が <2nm のクラスタリングの進んだ a-C マトリックス、面内相関距離が 2~5nm のオニオン状構造やナノグラファイト構造、面内相関距離が >10nm のプレート状構造、を含むナノハイブリッド構造膜へ改質できることを見出した。

本研究で明確なオニオン状構造やプレート状構造が観察されたのは Fe、Co、Ni だけであった。Cu、Au、W などでは粒成長とグラファイトクラスターの形成は認められたが、明確なグラファイト化にはいたっていない。CNT では炭化物をプリカーサーとする形成機構が提案されているが、本研究の場合はいずれに添加元素でも、グラファイト化がおこる薄膜内部では炭素化合物の形成は認められず、微結晶粒周縁部での炭化もしくは炭素との相互作用の増加は、必ずしもグラファイト化を促進しないことを見出された。一方、観察されたオニオン状構造では内殻のc面間隔で約 20% の格子収縮が認められ、内部での圧縮応力の増加が示唆された。グラファイト構造のスティフネスの大きな異方性は、応力方向へのc面の配向を促進すると考えられる。よって、金属微結晶粒の界面におけるグラファイト化には、金属結晶界面での炭素原子のエネルギー的な安定と、収縮する結晶粒のラジアル方向の応力発生の相乗効果が重要な役割を果たしていると推測された。プレート状グラファイト構造形成は、Fe 添加の場合に顕著であり、Co や Ni 添加の場合には、BSU のナノテクスチャーの形成自体がほとんど認められなかった。a-C 中の拡散は Fe、Co、Ni の順に拡散しにくくなると推定され、Fe の場合には、Kirkendall 効果による低密度の a-C 構造の形成が顕著であることから、BSU 形成においては低密度構造の存在と、さらにテクスチャー化では膜表面への異方的な金属元素の拡散が重要な要因であると推測された。

ここで得られた、アモルファスからのグラファイト化に関する知見をもとに、 $10^{13} \sim 10^{17} / \text{cm}^2$ の Fe 原子を分布領域を制御してイオン注入し、低エネルギー電子線照射処理によってアモルファス領域/グラファイト状構造領域からなる、格子状のパターン形成をおこない、任意のパターン転写が可能であることを実証した。このようなダイナミックな膜構造の変化を利用した薄膜の構造改質とパターン形成はこれまで例がなく、カーボン膜だけでなく、さまざまな薄膜材料の構造と機能制御に活用できると期待される。

コラム-コラム間構造を利用したナノネットワーク状コンポジット構造

本研究では、これまで構造的にはほとんど検討されていないアモルファス膜のコラム構造におけるコラム間の低密度領域に注目し、この領域が電子線照射によりナノグラファイトに構造改質でき、擬周期性をもったハイブリッドカーボン化できることを実証した。コラム構造(もしくはファイバー構造)は、アモルファス薄膜においては低密度領域に囲まれた、比較的高密度の領域として特徴付けられる。物理的気相成長により形成される薄膜に一般的に観察されるこの構造を利用して、電子線照射により、特にコラム間領域の構造の顕著な秩序化がおこることを見出した。すなわち、電子線照射前の膜構造では、zero-loss スペクトルの比較からコラム領域(密度約 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 程度)に比べ、コラム間領域の原子密度は約 12%低いと推定された。さらに、 $\pi + \sigma$ プラズモンエネルギー $E_p^{\pi + \sigma}$ はコラム領域が 23eV であるのに対して、コラム間領域は約 16eV であり、単純な Drude モデルから価電子密度は約 30%低いと推定された。電子線照射後によって、原子密度はコラム領域に比べ 5%程度高くなった。さらに $E_p^{\pi + \sigma}$ は 24eV に増加し、コラム領域に比べ約 1eV 高くなった。ラマンプロファイルの変化から、照射前の面内相関距離は 1nm 程度であったが、照射後には約 2nm の面内相関距離を持ったややクラスター化した構造を含むアモルファス相と、約 16nm の面内相関距離を持ったナノグラファイト化した構造を含む相の二相化することを見出した。この構造変化は TEM 像におけるコントラスト反転に顕著に現れ、コラム間領域におけるグラファイト化を反映し、さらに、コラム間領域の幅がせいぜい 10nm であることから、ナノグラファイト構造は c 面がコラムに沿って膜厚方向に配向しているものと推測された。この構造変化は 1~2 分の低エネルギー電子線照射によっても起こることが、ラマン分光測定により確認された。さらには 10 秒程度の短時間照射によって、グラファイト化に起因すると考えられる可視光や赤外光透過性などの光学特性の変化が認められることから、電子線照射による励起が BSU 端部における構造秩序化を促進した結果と考えている。

ハイブリッド・ナノコンポジット化による新機能発現

ハイブリッド構造化の結果として特に興味深い特性を、コラム/コラム間構造を利用したカーボン薄膜の機械的特性において見出した。トライボインデント(Hysitron 社製)を用い、電子線照射前後で機械的特性と耐摩耗性を評価した結果、マクロな硬度はほとんど変化しないにもかかわらず、特性摩耗因子 $W_s = V/WL$: V =摩耗体積、 W =荷重、 L =総スキャン長さ、で評価すると、電子線照射後の試料は $W_s = 1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であり、電子線照射前に対して 100 倍、比較サンプルとした塑性変形硬度 14GPa の一般的なスパッタ a-C 膜に対しては 10 倍改善することを見出した。照射前の試料は弾性係数が約 15GPa、塑性変形硬度 1.58GPa であり、いわゆるグラッシーカーボンと同程度の軟質性であり、一方、高い耐摩耗性を示す電子線照射後のサンプルでは、機械的特性はほとんど改善しておらず、弾性係数 20.9GPa、塑性変形硬度 2.28GPa であり依然として非常に軟質であった。しかし、この膜は、荷重 $10 \mu\text{N}$ でスキャンした場合に 20 サイクルでも摩耗が認められず、50 サイクルでようやく約 1.5nm の摩耗が検出された。これは約 20 サイクルでようやく 1 原子層摩耗することに相当し、超硬質の c-BN 薄膜を同じ荷重でスキャンした場合の摩耗量に匹敵した。すなわち、構造改質されたハイブリッド構造膜ではマクロな薄膜強度は非常に軟質でありながら、マイクロトライボロジーにおいて非常に高い耐摩耗性を示していることになる。この耐摩耗性の物理的なイメージは明確ではないが、走査プローブ顕微鏡によるナノ領域での粘弾性測定をおこなった結果、電子線照射による構造改質により、コラム間領域にナノグラファイトが形成されたことで、このコラム間のナノ領域の硬度が大幅に改善して、実質的にコラム領域に対して逆転して硬質化もしくは高い弾性回復率を持つことになり、耐摩耗性の大幅な改善に寄与したと示唆された。一般的に、硬質コーティング膜では高耐摩耗性=高硬度であることが追及されている。これは高硬度化と同時に発生する高い応力と、低い靱性という問題を生じ、実用上大きな課題となっている。本研究で得られたようなハイブリッド構造によるナノコンポジット化というアプローチにより、低硬度であるが弾性的で高い耐摩耗性が付与できることは、従来の課題に対して新たな解

決法を与えると期待される。

5 自己評価:

構造変化を促進する要素を作りこんだ薄膜を出発材料として、低エネルギー電子線照射を利用した新しい構造改質プロセスにより、アモルファスマトリックスとナノグラファイト構造からなるハイブリッドカーボン構造薄膜を実現した。さらに金属イオン注入および金属マスクによるリソグラフィと組み合わせることで、アモルファスマトリックスにナノグラファイト状構造の領域が任意のパターンの転写できることを示し、当初の着想を狙い通りに実証することができた。一方で、ハイブリッド構造の配列、周期性や異方性と特性の相関関係を定量化することや、構造の配列や周期性制御による高機能化への取り組みは不十分で、宿題を残した。しかし、機械的特性だけでなく、光学的、電気的特性においても、構成ユニットの物性差や構造異方性に基づく特性の発現を見出すことができ、高機能化の端緒はつかめた。特に機械的特性においては、マクロには軟質でありながら超高耐摩耗性という、ハイブリッド化による新規な特性発現を見出した。この従来にはない材料設計のアプローチは、早速ハードコーティング分野において実用的な開発への展開が期待できる。今後は様々なアプリケーションに対して本技術の実用展開を試みたい。また、この研究で構築したプロセスは低温・簡便なハイブリッド・ナノコンポジット薄膜の構造制御技術として、炭素系材料にかぎらず様々な材料において応用できると考えている。

6 研究総括の見解:

アモルファス炭素薄膜に低エネルギー電子線照射を行うことで、ナノグラファイト、カーボンオニオン、CNT などの構造を持つハイブリッド／ナノコンポジット薄膜材料を作成する目的の研究である。構造制御に適したアモルファス膜を比較的低温で容易に形成できる方法を確立するとともに、適切な構造改質プロセスを見出し、金属イオン注入および金属マスクによるリソグラフィと組み合わせることで、アモルファスマトリックスにナノグラファイト状構造の領域を任意のパターンで転写できることを実証したことは高く評価できる。構成ユニットの物性差や構造異方性を利用して、マクロには軟質でありながら超高耐摩耗性という優れた機械的特性を発現させ、高機能化への端緒をつかんだことは画期的な成果であって、ハードコーティング以外の分野への応用も期待できる。さらに、この低温・簡便なハイブリッド・ナノコンポジット薄膜の構造制御技術が炭素系材料以外にも応用できる可能性は特筆され、今後の発展が期待される。

7 主な論文等:

1. E. Iwamura, "Characterization of nanometer-scale columnar and low-density boundary network structures in hydrogenated amorphous carbon films", *Ceramic Transaction*, Vol.148, 139-146 (2003).
2. E. Iwamura, "Structural ordering of metal-containing amorphous carbon thin films induced by low-energy electron beam projection", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol.5, 34-40, (2003).
3. E. Iwamura and M. Yamaguchi, "Nano-structural modification of amorphous carbon thin films by low-energy electron beam irradiation", *Trans. Mater. Heat Treatment*, Vol.25, 1247-1252, (2004).
4. E. Iwamura, "Synthesis of carbon hybrid structures in amorphous carbon thin films by using low-energy electron beam irradiation", *Proceeding of International Conference on Nano-materials*, 35-41, (2004).

解説等

1. 岩村栄治, まてりあ, Vol. 41, 635-643 (2002).
「アモルファスカーボン硬質コーティング膜のキャラクタリゼーションとトライボロジー特性」
2. 岩村栄治, 化学・工業材料における密着性のコントロールとその評価 「薄膜形成プロセスにおける密着性改善と評価」: 技術情報協会編 (2005) 印刷中

特許

1. 岩村栄治: 特開2004-284915「非晶質炭素膜成形体及びその製造方法」
2. 岩村栄治: 特開2004-261632「水素吸蔵材料及びその製造方法」
3. 岩村栄治: 特開2004-232068「硬質炭素被膜成形体およびその製造方法」
4. 岩村栄治: 特願2004-053123「炭素系薄膜およびその製造方法」
5. 岩村栄治: 特願2004-197877「炭素系薄膜およびその製造方法」
6. 岩村栄治: 特願2005-005370「炭素系薄膜およびその製造方法」
7. 岩村栄治: 特願2005-005371「炭素系薄膜およびその製造方法」
8. 岩村栄治: PCT/JP2004/000564「水素吸蔵材料及びその製造方法」
9. 岩村栄治: PCT/JP2005/003203「炭素系薄膜およびその製造方法ならびにこの薄膜を用いた部材」

招待講演

1. E. Iwamura, “Synthesis and characterization of three dimensional hybrid structures in amorphous carbon thin films”, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA (2004.5.2-6)
2. E. Iwamura, “Synthesis of carbon hybrid structures in amorphous carbon thin films by using low-energy electron beam irradiation”, International Conference on Nano-materials: Synthesis, Characterization and Application, Kolkata, India (2004.11.4-6)
3. 岩村栄治: 「アモルファス膜からハイブリッド構造膜へ: 新しい形態のカーボン膜の創製」トライボコーティング技術研究会, 東京 (2003.12.5)

研究課題別評価

1 研究課題名： 非晶質ポーラスシリカの微細構造制御と光機能発現

2 研究者氏名： 内野隆司

3 研究のねらい：

Canhamによりポーラスシリコンからの発光が1990年に報告されて以来、ポーラスシリコンは新しい発光材料として注目を浴びており、現在、その実用化に向け様々な研究がなされている。また、近年、ポーラスシリコンからの発光は、ナノサイズのシリコンからだけでなく、シリコン酸化膜(シリカ)からも生じているという報告があいついでなされ、発光材料としてのシリコン酸化物(ポーラスシリカ)に対する関心も高まっている。しかし、ポーラスシリコン(及びシリカ)の発光のメカニズムに関してはまだ未知の点が多く、現在のところ十分な材料設計が行われているとは言い難い。そこで、本研究では、ポーラスシリコンに替わる新たな発光材料としてポーラスシリカをとらえ、その発光挙動の解明及び材料設計を行った。ポーラスシリカの発光現象は、非常に興味ある研究対象であり、その化学的安定性からポーラスシリコンよりも、より実用に近い材料であると予想される。ポーラスシリカは、数十ナノメートル程度のシリカ微粒子の集合体と考えられ、表面積が極めて大きいことから、通常のバルク状のシリカガラスより、表面欠陥構造の多い材料であると考えられる。従って、その発光挙動は主に表面の欠陥構造に起因すると予想される。本研究では、ナノサイズシリカ微粒子および同微粒子の固相焼結体中に誘起される様々な構造欠陥の電子構造に関する理論的、実験的研究を行い、非晶質ポーラスシリカの微細構造制御と新たな光機能を有する材料の創製を目ざした。

4 研究成果：

発光スペクトル測定など、様々な物性の測定に耐えうる程度の大きな試料を作製するため、ナノサイズシリカ微粒子を、直径約2cmのペレット状に成型し、そのペレットを大気中1,000℃程度の比較的低温で焼結することにより、ポーラスシリカを得る実験を行った。このように、シリカガラスのガラス転移温度(約1600℃)以下で加熱を行うことにより、出発物質であるシリカ微粒子の表面欠陥構造を保持したまま、固相反応のみによる焼結を達成することができると予想される。これまでの実験より、1,000℃数10時間の加熱で反応が進行し、ポーラス状シリカが得られることを見出した。さらに、100時間以上の加熱では、ほぼ透明なバルク体(600nmでの透過率80%)が得られることが明らかとなった(図1参照)。得られた、バルクシリカガラスの密度は、通常のシリカガラスの密度(2.20 g/cm³)とほぼ等しく、マクロな多孔は消失していることが示された。また、この透明シリカガラス中の水分量を定量

したところ、100~400ppm程度となり、出発物質であるナノサイズシリカ微粒子表面の吸着水、および水酸基は大部分焼結過程で失われていることがわかった。このように、大気中

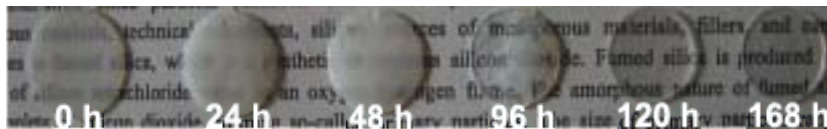


図1 シリカ微粒子から作製したペレットの焼結時間ともなう形状の変化(焼結温度1000℃)

1,000°C程度の比較的低温での焼結により、透明なシリカガラスが得られた報告は今までになく、「透明シリカガラスの製造方法」として特許出願(特願 2003-013926)を行った。

しかし、先にも述べたように、今回試料作製に用いた焼結温度は 1,000°Cとシリカの焼結温度としては低いため、固相反応の際に粒子界面での原子移動が十分に行われていない可能性がある。そこで、得られた透明シリカガラスの Field-Emission (FE) SEM(Scanning Electron Microscope) 観察を行った(図 2 参照)。図 2a は、焼結反応前のシリカ微粒子の FESEM 写真であり、粒径のそ

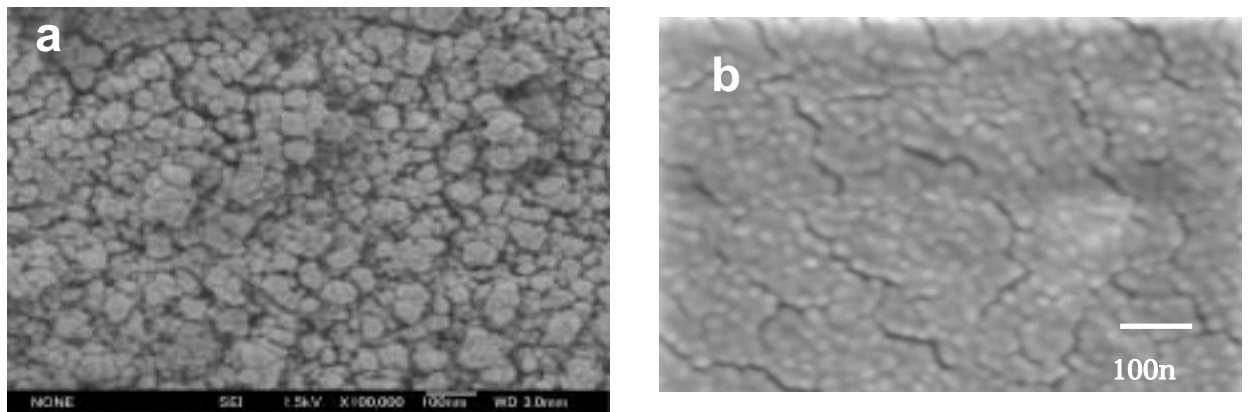


図 2 (a) 焼結前の FESEM 写真 (b) 980 °C、168 時間焼結後の透明試料の FESEM 写真
(京都大学大学院工学研究科 中西和樹先生提供)

ろった微粒子の集合体であることがわかる。図 2b は、1,000°C、168 時間焼結後の透明試料の FESEM 写真であるが、焼結後も、もとのシリカ微粒子の形状を残した微細構造を有していることがわかる。すなわち、肉眼では透明な試料であっても、ミクロには粒子間の界面は存在しており、当初予想していた微粒子表面に由来する欠陥構造、さらにそれに起因する発光中心が試料内に多数保持されていることが期待された。

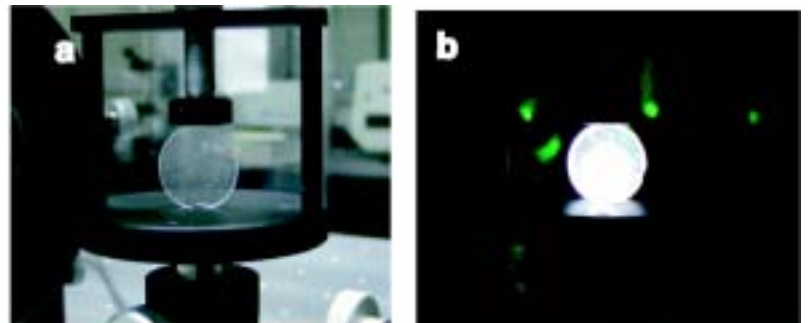


図 3 (a) 紫外線照射前の透明シリカガラス、(b) 266 nm Nd:YAG レーザー照射中 (1mJ/cm² per pulse、パルス長 7 nsec)

そこで、熱処理時間の異なる様々な試料につき、その発光スペクトルを測定した。測定の結果、紫外線励起(励起波長 200~300nm)により、可視光域ほぼ全域にわたるブロードな発光が観察された。この発光は肉眼でも容易に認知できる程度に強い白色発光であり(図 3 参照)、その発光強度は、試料を大気中に 6 ヶ月曝露してもほとんど変化することはなかった。

また、試料からの発光は、加熱時間の短い不透明のポーラスシリカよりも、100 時間以上加熱処理して得た透明な試料の方が強かった。発光強度は、約 150 時間の焼結試料で最大となり、その後、焼結時間を延長しても発光強度に変化は見られなかった(図4参照)。

シリカガラスは、紫外線励起により発光現象を示すことはこれまでに知られていたが、今回見出したような可視域ほぼ全域にわたる強い発光についての報告はない。このような、透明なシリカガラスからの発光は、学問上新しい現象であるばかりではなく、実用的にも応用可能性の高い発見であると考えられたので、「透明シリカガラス発光材料およびその製造方法」という名称で特許出願(特願 2003-305634)を行った。

次に今回見出した発光現象のより詳細な情報を得るため、時間分解発光測定ならびに低温での発光測定を行った。時間分解発光測定は、励起光源としてパルス幅8ns のパルス Nd:YAG レーザーの4倍波(266 nm)を、検出器には gated imaging array CCD を用いた。

時間分解発光測定の結果、発光の減衰過程は、5 μ 秒以下の短寿命成分と、数十 μ 秒以上の長寿命成分の二つの成分からなることがわかった。また、短寿命成分は、時間に対して発光強度がほぼ指数関数的に減少するのに対し、長寿命成分は単純な指数関数型で減衰せず、伸張型指数関数といわれる

$$I = A \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (1)$$

という関数でその減衰過程が記述できることがわかった。このような伸張型指数関数で緩和過程が表されるのは、緩和の寿命 τ が単一ではなく幅広く分布していることを意味している。 β は、寿命の分布の幅を表すパラメーターで、 $\beta=1$ の場合が単分散、すなわち、通常の指数関数型緩和に相当し、その値が小さくなるほど寿命の分布幅が広いことを意味する。さらに、発光減衰過程の温度依存性を測定したところ、短寿命成分の緩和時間は温度と共に急激に減少するのに対し、長寿命成分の緩和時間は約 250K までほぼ一定であるが、その温度を境に徐々に減少することがわかった。一方、 β は温度の上昇と共に単調に増加した。

緩和時間が温度の上昇と共に減少するのは、発光過程が非輻射過程と競合するためであると考えられる。非輻射遷移へ失活する過程の活性化エネルギーを E_a とすると、緩和時間の温度依存性は次式によって書き表せる。

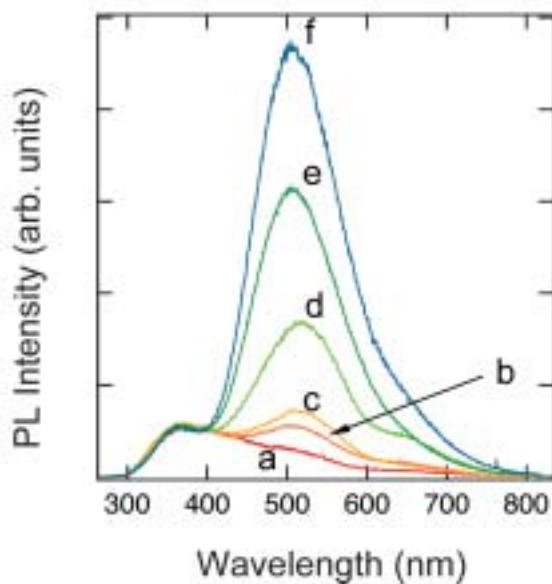


図4 試料の加熱時間の変化に伴う、発光スペクトルの変化。加熱温度 980°C、加熱時間 a: 24、b:48、c:96、d:120、e:144、e: 168 h (excitation wavelength 266nm with a pulsed Nd:YAG laser)

$$\tau = \frac{\tau_R}{1 + \tau_R \nu_{NR} \exp(-E_a / kT)} \quad (2)$$

実験結果を、式(2)でフィッティングしたところ、短寿命成分の E_a は 0.043 eV、長寿命成分の E_a は 0.27eV と求めることができた。従って、短寿命成分と長寿命成分の存在は、活性化エネルギーの異なる 2 種類の非輻射過程に由来するものと考えられる。

以上述べたように、本発光過程は、短寿命成分と、長寿命成分とからなり、長寿命成分の減衰は、伸張型指数関数で記述できることがわかった。このような発光挙動(短寿命成分と、伸張型指数関数で記述できる長寿命成分とからなる発光現象)は、これまでアモルファス物質のバンド間遷移に伴う光励起キャリアー(電子、正孔)の拡散、再結合による発光過程で観測されている現象である。したがって、本発光過程も紫外線励起により生成した電子、正孔対の再結合による発光と考えられる。

シリカガラスについてはこのような電子-正孔対の再結合に伴う発光は、電子線照射、または9 eV 以上のエネルギーを持つ真空紫外光照射によるバンド間遷移を利用した過程でしか報告されていない。通常、このようなバンド間遷移によってしか生じない光励起電子、正孔およびその再結合が、なぜ本材料では 5eV(~250nm)程度のエネルギーの紫外光励起で観測されたのであろうか。

これまでの研究から、バンド間遷移によって生成した電子と正孔は、Si-O 結合中の Si と O にそれぞれ自己捕獲され、その結果、非常に伸びた Si-O 結合が形成されることが明らかとなっている。また、微粒子表面に存在する伸びた Si-O 結合からなる稜共有結合は、そのような電子と正孔の捕獲中心になりえることがわかっている。それでは、ガラスネットワーク中にもともと、このような Si-O 結合が非常に伸びた結合状態が存在し、かつ、その状態がバンド間に中間的なエネルギー準位を形成していたならばどうなるであろうか。そのような、伸びた結合にあずかる電子は、容易に伝導帯に励起され、光励起キャリアー(電子、正孔)を形成するであろう。このようにして生成した電子、正孔の一部はその場で自己捕獲され再結合し発光するであろう。一方、自己捕獲後、再結合を免れた電子、正孔はネットワーク中を拡散するが、いずれは、電子と正孔が出会い、その結果、寿命の長い(かつ拡散過程を反映した寿命分布の広い)発光に寄与するであろう。このような過程を考えると、これまでに述べた発光過程が矛盾なく説明できる。すなわち、我々は、非常に伸びた Si-O 結合状態が、微粒子の焼結過程で生成し、その結合にあずかる電子が、5eV (~250nm)程度のエネルギーの紫外線により励起され、その結果生じた電子、正孔の拡散、再結合が、今回見出した白色発光の原因である、と推察した。

5 自己評価:

当初意図していたわけではなかったが、アモルファスシリカ微粒子の固相焼結による透明化現象、ならびに同試料からの白色発光現象という興味深い現象を、本さきがけ研究期間にて見出すことができた。さらに、本研究成果を元に、関連する2件の特許出願を行うことができた。最後の

1 年間は、新規発光現象のメカニズムの解明にほぼ時間を費やしたが、これについても概ね、満足のいく解析を行うことができた。しかし、発光効率の点では、まだ本試料は実用に耐える値が得られていない。また、発光挙動の微粒子サイズ依存性、光伝導、電界発光の可能性など、未解決の問題も数々残っている。これらの問題については、さきがけ研究につづいて採択していただいた発展、継続研究(SORST)にて解決すべく研究を進めてゆきたい。

6 研究総括の見解:

ナノサイズシリカ微粒子およびその固相焼結体中に誘起される様々な構造欠陥の電子構造を理論的、実験的に調べることで新光学機能材料の創製につなげようという実用性も視野に入れた研究で、従来、報告されていないような低温で透明なバルク体が得られること、可視域ほぼ全域にわたって肉眼でも容易に認知できる程に強く白色発光することを見出している。発光は短寿命成分と長寿命成分とからなり、アモルファス物質の発光過程との比較することで紫外線励起により生成した電子、正孔対の再結合による発光であることを明らかにしており、実用化のための指針を得たことは高く評価できるが、発光効率の点では実用に耐えるところには至っていない。今後、継続研究によって発光挙動の微粒子サイズ依存性、光伝導、電界発光の可能性などを解明することで、実用的にも耐えられる新しい光機能材料としての道が拓けるものと期待している。

7 主な論文等:

論文

1. T. Uchino and T. Yoko, "Mechanism of Electron Localization at Edge-Sharing Units in Amorphous SiO₂," Phys. Rev. B **68**(4), 041201(R) (2003).
2. T. Uchino, A. Sakoh, M. Azuma, S. Kohara, M. Takahashi, M. Takano, and T. Yoko, "Anelastic Compression of Nanometer-Sized Silica Particles under High Pressure: A High Energy X-ray Diffraction Measurement," Phys. Rev. B **67**(9), 092202 (2003).
3. T. Uchino and T. Yamada, "White Light Emission from Transparent SiO₂ Glass Prepared from Nanometer-Sized Silica Particles," Appl. Phys. Lett. **85**(7), 1164-1166 (2004).
4. T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, K. Aoki, "Microscopic Structure of Nanometer-Sized Silica Particles," Phys. Rev. B **69**(15), 155409 (2004).
5. T. Uchino, J. D. Harrop, S. N. Taraskin, and S. R. Elliott "Real and reciprocal space structural correlations contributing to the first sharp diffraction peak in silica glass," Phys. Rev. B, **71**(1), 014202 (2005).

特許

1. 「透明シリカガラスの製造方法」(特願2003-013926)
2. 「透明シリカガラス発光材料およびその製造方法」(特願2003-305634)
(また,上記特許は,2004年8月31日 PCT出願を行った)

招待講演

第17回日本セラミックス協会秋期シンポジウム(2004年,9/17~9/19 北陸先端科学技術大学院大学)「ナノサイズシリカ微粒子およびその焼結体の構造と光学特性」内野隆司・山田朋子・網干敦子

第52回応用物理学会 関連連合講演会(2005年3/29~4/1,埼玉大学)ランダム系フォトエレクトロニクス シンポジウム 「シリカ微粒子およびその焼結体からの発光現象」内野隆司

研究課題別評価

1 研究課題名:光による強相関電子系の秩序制御と高次物性応答

2 研究者氏名:長田 実

3 研究のねらい:

光のペンで望みの秩序構造や特性を物質に書き込んだり、望みの特性を材料の書き込むことで望みの回路や新たな機能特性を創り出せないか、このようなアイデアが本研究の原点である。この鍵となる技術として注目したのが、光による電子励起が引き金となって秩序構造や諸物性が変化する『光誘起構造変化(光誘起相転移)』である。

本研究では、光による秩序制御を考える『場』として、多彩な物性を演出する遷移金属酸化物に注目した。特に、「Y系高温超伝導体で確認している可視光誘起構造変化」に焦点をあて、銅系高温超伝導体およびその関連酸化物に対し微視的レベルでの構造と電磁気物性の評価を行い、光誘起構造変化を示す新規物質の探索と共に、光による特性制御技術の確立を目指した。さらに、光誘起構造変化により実現する光特性制御技術を巧みに利用し、近接場光学顕微鏡によりナノ細線やナドメインなどの微細素子作製を試み、光を利用した微細素子作製技術の確立と高次機能の開拓を目指した。

4 研究成果:

(1)Y系高温超伝導体における光による特性制御技術の確立:

YBa₂Cu₃O_{7-d}(Y123)で確認している光誘起構造変化をモデルケースとして取り上げ、微視的レベルでの構造と超伝導特性の評価を行い、秩序構造と超伝導特性(ホール量、 T_c)の相関を検討した。酸素量(欠陥構造)の異なるY123無双晶単結晶($d=0-1$)を作製し、温度、励起波長、光強度、照射時間を変化させたその場ラマン実験と共に、放射光X線構造解析に基づくモンテカルロシミュレーションにより、酸素秩序構造の系統的な評価を行った。その結果、Y123では広い酸素欠損領域($0.7 < d < 0.2$)において、室温下、可視光励起により酸素欠陥を介したCuO鎖の酸素オーダリング(欠陥で分断されていた-Cu-O-Cu-O鎖の断片的な成長)が起こり、超伝導特性向上を伴う秩序構造の光誘起相転移が生じることを確認した。併せて、この系の光誘起構造変化では、遮光・低温保持でのメモリー効果、可視光-赤外光スイッチング、短距離酸素拡散から大局的な相転移への時間発展、偏光依存性など、ユニークな特徴を有することを明らかにした。

さらに、ラマン測定下での伝導度の同時その場観察を可能とする独自のシステムを開発し、光誘起構造変化と関係する電子遷移とキャリア生成効率等に関する包括的な評価を進めた。その結果、可視光励起(>1.6 eV)はCuO鎖と関係した欠陥準位と対応しており、この可視光による光誘起相転移に伴い電荷貯蔵層CuO鎖での電子捕獲と共に超伝導層CuO₂面へのホール注入が実現し、伝導度と T_c の高い新しい状態が実現すること明らかにした。また初期状態の酸素量を制御することにより、絶縁体相から超伝導相まで超伝導特性の精密制御が可能となることを示した。以上より、Y123系では室温以下の温度で可視光-赤外光、さらには異なる偏光の光を交互に照射することによりCuO鎖面の酸素配列の異なる双安定状態間の記録、光スイッチングが実現し、光による可逆的な相制御と伝導度(低温下では超伝導特性)の制御が可能であることが分かった。また、同様の光誘起構造変化および光スイッチング現象は、CuO鎖の一部をFe, Coで置換し人工的に欠陥構造を制御したYBa₂Cu_{3-y}M_yO₇(M=Fe, Co)単結晶においても確認した。

(2)光誘起構造変化を示す物質系の探索:

Y123系で確立した知見および評価技術を手がかりに、物質系を高温超伝導体全般および関連酸化物系へ拡張し、光誘起構造変化を示す新しい物質の探索を進めた。高温超伝導体では、可視光照射後、高伝導状態が維持される「永続的光伝導」の存在が示唆されているBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}

(Bi2212)に着目し、光照射下での電子・構造変化の評価と共に、光スイッチングの可能性を検討した。Ca²⁺サイトへの Y³⁺置換により初期状態のホール濃度を变化させた Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+d} 単結晶を育成し、光照射下でのラマン・伝導度同時評価を行った。その結果、Bi2212 においても、Y123 系同様、電荷貯蔵層である(Bi₂O₂)層の光誘起構造変化が生じること、さらには光照射前状態の Y 置換(ドーピング)レベルの違いにより、無置換(x=0)の超伝導組成では不可逆、Y 置換(x=0.5)の絶縁体組成では可逆の特性変化を示すことを明らかにした。特に、Y 置換試料では Y123 系と同様の光誘起超伝導現象が観測され、光により絶縁体状態と超伝導状態のスイッチングが可能となることを確認した。同様の現象は薄膜試料、さらには(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d}、Tl₂Ba₂CuO_{6+d}、Tl₂Ba₂CaCu₂O_{8+d} においても確認し、本研究を通し、広く高温超伝導体に対し光誘起構造変化が実現し、超伝導特性の光制御が可能であることを示した。

また、本研究では、上記の高温超伝導体のアナロジーにより、同様の結晶構造を有する Bi 層状構造強誘電体、Ru 系層状構造強磁性超伝導体に対し、光秩序制御による複合機能の光制御の可能性を検討した。特に、磁性元素を置換した Bi 層状構造強誘電体、(Eu,Ce)₂RuSr₂Cu₂O₁₀ 強磁性超伝導体においては、磁気双極子モーメントと光の与える電気双極子モーメントとの相互作用を介した秩序構造と複合物性の制御の検討も進めたが、前駆現象は観測するものの、系統的にまとめる段階には至らなかった。その一方で、この研究過程でいくつかの展開があり、酸素欠損を有する Bi₄Ti₃O_{12-d} 単結晶では、バンド内励起と対応する可視光励起により TiO₆ ペロフスカイトブロック内で酸素空孔電子捕獲に伴う構造変化が生じ、これにより強誘電体への永続的光キャリア注入と強誘電特性(ドメイン構造)の光制御の可能となることを明らかにした。

(3) 光相制御技術を利用した微細素子作製技術の確立と高次機能の創製:

上記(1),(2)の光誘起構造変化の発展的応用として、近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いて局所的に光誘起構造変化を引き起こすことでナノスケールでの相制御を実現し、ナノ細線やナノドメインなどの微細構造を作製した。その素子の特性評価を行い、ナノドメイン制御による特性向上やナノスケールの相制御で実現する新しい応用の可能性を探求した。

(a) 高温超伝導体におけるナノスケールの相制御と微細素子の作製

本さがけ研究にて購入した SNOM の立ち上げを行い、Y123、Bi2212 に対し、ナノスケールでの相制御によるナノ細線、ナノ接合、ナノドットの作製を試みた。c 軸配向 Y123 絶縁性薄膜では、SNOM プローブ(開口径 50nm)により可視光照射(514.5 nm, ~10²¹ photons/cm² s)を行い、局所的に金属状態を誘起することで 100nm 幅のナノ細線の作製に成功した。反射測定、抵抗測定の結果、このナノ細線構造では光ドーピングにより T_c=10 K の超伝導特性を示し、SNOM を利用した光相制御技術により Y123 絶縁体の望みの領域に、望みの超伝導細線を作製できることを明らかにした。さらに、上記の微細書き込みの技術により作製したナノ間隔のギャップを有する接合構造ではジョセフソン効果を確認した。以上、SNOM を利用したナノスケールの光相制御は、従来作製が困難であった高温超伝導体の微細素子・接合の作製の有効な手法になるものと期待している。

他方、c 軸配向 Bi2212 薄膜(T_c=80 K)においては、SNOM プローブ(開口径~30 nm)を用いた光相制御により、低 T_c のナノドットが高密度に分布した微細構造を作製に成功した。特徴的な変化は、臨界電流密度 J_c 特性で観測され、30-50 nm サイズのナノドットが約 50 nm の間隔で高密度配列した試料では、J_c がナノドット生成前に対し 5 倍程度向上し、近接場書き込みしたナノドットが磁気不純物としてピン止め中心として機能していることが明らかとなった。

以上の研究を通し、光誘起構造変化あるいは光ドーピングにより、ナノスケールの相制御と超伝導素子を構築する本研究の提案の有用性が確認できたものと考えている。

(b) Bi₄Ti₃O₁₂ 強誘電体のナノスケールドメイン観察と制御

高温超伝導体と同様のナノスケールの光相制御は、近年メモリー材料として注目を集めている Bi 層状構造強誘電体 Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) においても確認した。本研究では、BIT 単結晶においてナノスケールでの分極ドメインの観察を行い、ドメイン制御機構について検討した。この課題に際し、SNOM と原子力間顕微鏡を組み合わせ、材料の微小領域での光学特性(反射, PL, ラマン)と電磁気特性の複合評価を可能とするシステムを開発した。この技術を BIT 単結晶におけるドメイン構造評価に応用した結果、従来の偏光顕微鏡では為し得なかった約 30 nm ナノメートルの空間分解能で各ドメインのラマ

ンスペクトルを得ることに成功し、非破壊・非接触でナノ領域でのドメイン構造の評価が可能となった。併せて、電場印加下で分極特性と関係する原子変位と対応したラマンモードをイメージングすることにより、ナノ領域でのドメイン構造や分極特性のその場観察が可能となることも確認した。

このシステムを利用し、異なる酸素量の BIT 単結晶に対して外場印加下でのドメイン構造のその場観察を行い、分極ドメイン制御機構について検討を行った。特徴的な変化は、酸素欠陥を有する BIT 単結晶で観測され、内在する酸素欠陥がドメイン壁に蓄積されピン止めとして働いており、この系においては酸素欠陥が分極ドメインの制御機構の重要な役割を果たしていることを明らかにした。上記の知見を元に、酸素欠陥を有する BIT 単結晶に対して、基礎吸収と対応する紫外線照射下で電界印加を行ったところ、光生成した電子を介して分極ドメインの制御が実現し、光の波長程度の2次元周期をもつ迷路状のナノパターンドメインを作製することが可能となった。同時に測定した圧電測定の結果、このナノパターンドメインでは自発分極が直行した 90°ドメイン構造が支配的であり、個々ナノドメインでは強誘電特性を維持していることを確認した。さらに、このナノパターンドメインの光学特性について検討した結果、弱電界印加下での液晶的挙動と共に、ドメイン壁が光導波路として機能することを見出した。

5 自己評価:

本研究では、光誘起構造変化を利用した光相制御、さらには近接場書き込みを応用し、強相関材料の高機能化や新機能創製を目指した。

さきがけ研究をまとめてみて思うことは、研究計画のやり残しも多いが、さきがけのお陰で今までの自分の研究にない新しい展開を手にできたことである。特に、自分の中で大きかったのが、近接場光学顕微鏡を利用した新展開「光誘起構造変化の発展的応用によるナノスケールの相制御と微細素子作製技術」である。この課題については、新たに装置を立ち上げ、実際に書き込み条件を確立するには、プローブ、検出システムの改良に加え、書き込み側の薄膜の最適化など多くの困難があったが、ナノ細線・接合、ナノドットの実現など、光誘起構造変化および高温超伝導体の研究における新しい方向性を示すことができた。少し残念であるのが、ちょうどこの研究が軌道に乗ったところで、所属機関異動とそれに伴う装置再立ち上げがあったことである。しかし、これを機に装置を改良し、強誘電体の光素子作製、近接場分光等への展開を導いたのは、今後の中長期的な研究課題を考える上で大きな収穫となった。

他方、当初計画による、光誘起構造変化を示す物質探索については、前駆現象を観測するものの、系統的にまとめる段階には至らなかった。特に、強磁性超伝導体系、ヘテロ接合などにおける複合機能の光制御の研究については手つかずの部分も多く、これらは継続的課題としたい。その一方で、その研究過程でいくつかの展開があり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体における永続的光キャリア注入と強誘電特性(ドメイン構造)の光制御は、強誘電体の光機能を考える一つのモデルケースとなった。

今後は、さきがけ研究で残された課題を解決すると共に、この3年間で蓄積した知見・技術を手手に、広く機能性酸化物材料を題材に、「光の創る機能、光で描く回路」という夢に向けた研究を進めたい。

6 研究総括の見解:

銅系高温超伝導体およびその関連酸化物を対象に微視的レベルでの構造と電磁気物性の評価を行って光誘起構造変化を示す物質を探索すると共に、近接場書き込みを応用して強相関材料の高機能化や新機能創製を目指す極めて挑戦的な研究であった。可視光励起により酸素欠陥を介した CuO 鎖の酸素オーダリングが起こり秩序構造の光誘起相転移が生じ、可視光-赤外光スイッチングや偏光依存性などの特性を示すことなどを見出した。光誘起構造変化機構を明らかにするため、ラマン測定下での伝導度の同時その場観察システムを独自に開発し、高温超伝導体全般および関連酸化物系の中から光誘起構造変化を示す新物質を見出したことは特筆できる。また、近接場光学顕微鏡を用いて局所的に光誘起構造変化を引き起こし、ナノ細線やナノドメインなどの微細構造を作製して特性評価も行っており、所属機関異動という障害を乗り越えて初期の目標をある程度達成したこ

とは高く評価できる。今後、探索した物質を系統的にまとめることで複合機能の光制御の研究にチャレンジしていくことに期待したい。

7 主な論文等:

論文

- 1) M. Osada, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Terabe, K. Kitamura, "Photoinduced effects and self-organized domain patterns in bismuth-structured ferroelectrics", *Advanced Materials, Submitted* (2005).
- 2) M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, "Observation of ferroelectric domains in bismuth-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy", *Materials Science & Engineering B, in press* (2005).
- 3) M. Tada, M. Osada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, "Persistent photoconductivity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-d}$ ", *Key Engineering Materials, in press* (2005).
- 4) M. Osada, M. Käll, J. Bäckström, M. Kakihana, N-H. Andersen, L. Börjesson, "In-situ resonant Raman scattering and reversible photoinduced structural changes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ", *Phys. Rev. B, in press* (2005).
- 5) M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, "Oxygen vacancy migration and dispersive photoconductivity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-d}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (9B): 6649-6652 (2004).
- 6) M. Osada, M. Kakihana, M. Käll, J. Bäckström, L. Börjesson, "Phase control in high-temperature superconductors and novel fabrication procedure for superconducting components", *Key Engineering Materials* 269: 91-94 (2004).
- 7) Y. Sato, M. Valkeapaa, V. Petrykin, M. Osada, S. Eriksson, M. Kakihana, H. Rundlof, "The structure of high-Tc superconductor $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ studied by neutron powder diffraction", *Materials Science Forum* 443-4: 361-364 (2004).
- 8) V. V. Petrykin, M. Osada, M. Kakihana, Y. Tanaka, H. Yasuoka, Y. Ueki and M. Abe, "Observation of the epitaxial satellite phase in the superconducting $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ceramic samples", *Chemistry of Materials* 15 (23): 4417-4423 (2003).
- 9) M. Osada, M. Kakihana, M. Käll and L. Börjesson, "Charge redistribution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ probed by Raman spectroscopy: CuO_2 -plane phonon as a probe of carrier dynamics in the CuO_2 plane", *Appl. Phys. Lett.* 81 (26): 4988-4990 (2002).
- 10) H. Yasuoka, A. Yamaguchi, Y. Tanaka, Y. Sato, V. Petrykin, M. Osada, M. Kakihana, "Superconducting condensate density of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ ", *Physica C* 378, 311-315 (2002).

総説・解説

- 1) 長田実: 近接場光学顕微鏡によるナノ材料評価, セラミックデータブック **32**, pp.97-99 (2004).
- 2) 長田実, 垣花真人: ラマン分光法による機能性セラミックスの評価, 機能材料 **23**, pp.38-48 (2003).
- 3) 長田実: Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信 **30** (2003).
- 4) 垣花真人, 長田実, 藤森宏高, 貝沼数敏, 清水良祐, 吉村昌弘: 364 nm Ar レーザを用いた近紫外ラマン分光の無機材料研究への応用, 分光研究 **51**, pp.214-221 (2002).
- 5) 長田実, 垣花真人: 光でつくる酸化物の新機能酸化物高温超伝導体の光誘起構造変化と光誘起超伝導, セラミックデータブック **30**, pp. 53-55 (2002).

招待・依頼・トピックス講演

- 1) 日本セラミックス協会 2005 年年会:「(進歩賞記念講演)電子セラミックスの分光学的評価と新規光機能」, 岡山大学, 2005.03.22-2005.03.24, 日本セラミックス協会
- 2) Indo-Japan Workshop on Crystal Growth and Applications of Advanced Materials for

- Optoelectronics, “Raman spectroscopy as a unique tool for characterization of ferroelectric materials”, 2004/12/07–2004/12/10, Crystal Growth Center, Anna University, Chennai, India.
- 3) 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム:「高温超伝導体における局所構造変化と光特性制御」, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004.09.17–2004.09.19, 日本セラミックス協会
 - 4) 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム:「(トピックス講演)強誘電体におけるナノスケールの分極制御と新規物性」, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004.09.17–2004.09.19, 日本セラミックス協会
 - 5) 8th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, “Nanoscale observation and control of domain structures in bismuth-layer-structured ferroelectrics”, 2004.08.24–2004.08.27, NIMS, Tsukuba, Japan.
 - 6) 第 3 回セラミック外部場多次元化プロセス研究討論会:「酸化物の外場効果およびラマン分光法によるその場観察技術」, 湘南工科大学(日本セラミックス協会 2004 年年会会期中), 2004.03.22, 日本セラミックス協会セラミック外部場多次元化プロセス研究会
 - 7) The 4th International Symposium on the 21st century COE program, “Photoinduced Phase Transition and Cooperative Phenomena in High-Tc Superconductors”, 長岡グランドホテル, 2004.01.20–2004.01.21, Nagaoka, Japan.
 - 8) 極限エネルギー密度工学研究センター講演会:「ラマン分光法による材料評価」, 長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター, 2004.01.21, 長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター
 - 9) 2003 Materials Research Society – Fall Meeting, “Observation of Ferroelectric Domain behavior in Bismuth Layer Structured Ferroelectrics”, 2003.11.30–2003.12.05, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, USA.
 - 10) 東大生産研評価技術研究委員会: “ラマン分光法による強誘電体材料の評価-材料評価と特性設計-”, 東京大学生産研究所, 2003.03.17 (東京大学生産研究所).
 - 11) 電気学会薄膜材料調査専門委員会: “顕微ラマン分光法による強誘電体の評価 “, 東京工業大学, 2002.06.19 (東京工業大学百年記念館).

特許

- 1) 高臨界電流特性を有する超伝導材料及びその製造方法【特願】2005-000903
- 2) 酸化物高温超伝導体の超伝導特性の評価手法【特開】2003-289092
- 3) 強誘電体材料の特性評価手法及び検査方法【特開】2003-289092

受賞

- 1) 第 58 回日本セラミックス協会賞進歩賞、平成 16 年 5 月 29 日
- 2) 日本セラミックス協会第 23 回電子材料研究討論会研究奨励賞、平成 15 年 10 月 24 日
- 3) 平成 14 年度日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞、平成 14 年 12 月 21 日

研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関電子系の非線形光学特性の解明と新光機能材料の探索

2 研究者氏名: 岸田 英夫

3 研究のねらい:

「光による光の制御」という光技術の究極目標がある。これは、ある光の進行方向、振幅(強度)、位相を別の光で制御することを意味する。光通信の更なる進歩、全光型の光情報処理に必要な光素子を実現するためには、光によって光を制御する技術が必要である。この技術を実現するためには、大きな三次非線形感受率を有する物質が必要不可欠である。これまで三次の非線形光学応答の研究は、典型的な半導体や共役系高分子を中心として行われてきた。しかし、一次元強相関電子系における大きな光学非線形性が発見されて以来、強相関電子系における非線形光学特性が注目され、そのメカニズムの解明が求められてきた。本研究では、さまざまな一次元強相関電子系における非線形光学応答を明らかにすることにより、一次元強相関電子系の電子状態と非線形光学応答の関係を明らかにする。また、二次元強相関電子系の非線形光学応答を測定することにより、次元性による振る舞いの違いを明らかにし、さらに、物理的にも興味深い二次元強相関電子系の電子状態を非線形光学応答の観点から明らかにすることを目的とした。

4 研究成果:

4.1 ハロゲン架橋ニッケル錯体における反射型 THG 測定

これまで、ハロゲン架橋ニッケル錯体の非線形光学応答は、電場変調分光法によって調べられてきた。電場変調分光法を用いると簡便に非線形感受率スペクトルが得られるが、光の周波数領域における非線形性を直接観測しているのではないという欠点があった。電子状態に起因したコヒーレントな非線形光学応答を観測するためには第三高調波発生法 (THG) を適用するのが望ましい。THG 法は、通常、試料に光を透過させる配置で行うために、薄膜状の試料が必要である。ハロゲン架橋ニッケル錯体は薄膜作製が難しいために、これまで THG などのコヒーレントな非線形光学応答が観測されてこなかった。そこで、本研究ではバルク状の試料についても適用できる反射型の第三高調波発生法 (R-THG 法) を開発し、ハロゲン架橋ニッケル錯体の三次非線形感受率の測定を行った。

R-THG 法をハロゲン架橋錯体 Ni-Br-Br, Ni-Cl-Cl, Ni-Cl-NO₃ に適用し非線形感受率のスペクトル測定を行った。得られた三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の最大値を一次元銅酸化物、共役系高分子の値と比較する(図1)。光学ギャップの減少に伴い、非線形感受率の増大が見られる。最大値を示す

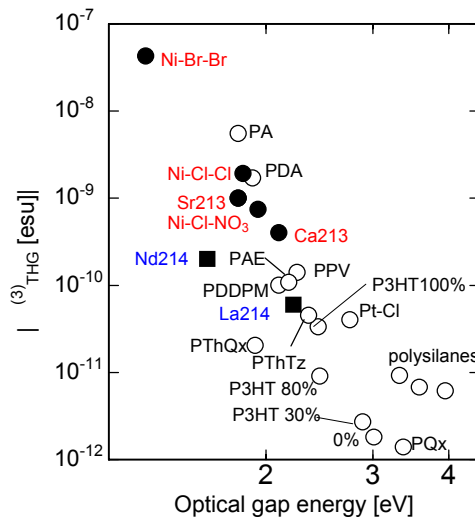


図1 低次元強相関系 (●: 一次元系、○: 二次元系) とその他の系 (■) の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の比較

Ni-Br-Brにおいて最大値は 4×10^{-8} esu に達している。強相関電子系ではさらに低エネルギーの物質も多数知られており、より大きな非線形感受率を示す可能性がある。また、得られた $\chi^{(3)}$ スペクトルの解析から、この大きな非線形感受率は励起状態間の遷移双極子モーメントが増強されたことによることを明らかにした。

4.2 二次元銅酸化物と一次元銅酸化物の比較

一次元系において発見された大きな光学非線形性は、一次元強相関系に特有の“スピン電荷分離”現象に起因している。スピン電荷分離が起きている場合、偶・奇の対称性の電荷移動(CT)励起状態が完全に縮退し、両状態間の遷移双極子モーメントが増強される。これが非線形感受率を大きくする主要因である。一方、二次元強相関電子系においては、スピンと電荷の運動は分離していない。そこで、強相関電子系全般の非線形光学応答を理解するためには、二次元系における非線形感受率の測定を行い、一次元系と比較することが重要である。

二次元銅酸化物 La_2CuO_4 (La214) 及び Nd_2CuO_4 (Nd214) における三次非線形感受率 $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルを第三高調波発生法(THG)により測定した。 $\chi^{(3)}$ のピーク値は各々 0.6×10^{-10} esu, 2×10^{-10} esu である(図1)。この値は一次元銅酸化物の値 ($\sim 1 \times 10^{-9}$ esu) と比べ桁小さい。一次元系と二次元系の違いを明らかにするためには、共鳴する励起準位の構造を知ることが重要である。共鳴を実験的に明確にとらえ、励起準位構造を明らかにするために、非線形感受率の位相測定を行った。実験には二次元銅酸化物 Nd_2CuO_4 を用い、三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$ の位相 ϕ を測定した。位相スペクトルの解析から 1.6eV 付近に偶と奇の CT 励起状態があり、これらの準位が非線形光学過程を支配している。このように励起準位構造は一次元系と二次元系できわめて似ているが、非線形感受率の大きさは一次元系のほうが一桁大きいことを明らかにした。

一次元系と二次元系の絶対値の比較を正確に行うには、CTギャップの大きさの違いを考慮する必要がある。図1に示す通り、一次元系、二次元系ともに光学ギャップの減少に伴い、 $\chi^{(3)}$ の値が増大している。この効果を差し引いても、すなわち、同じ CT ギャップエネルギーで比較しても、一次元系の方が約一桁大きいことがわかる。この $\chi^{(3)}$ の大きさの違いの原因は励起状態の波動関数の形状についての考察から、強相関一次元絶縁体の特徴であるスピン電荷分離により励起状態間の遷移双極子モーメントが増大によるものであることを明らかにした。

さらに、非線形感受率の物質パラメータ依存性は非線形光学材料を設計する際に重要な情報を与えることから、 $\chi^{(3)}$ の Cu-O 距離依存性について研究を行った。一次元系、二次元系、ともに $\chi^{(3)}$ の値は Cu-O の距離が長くなると増加する。この振る舞いは次のように理解することができる。Cu-O の距離が増加すると、銅原子と酸素原子の位置におけるマーデルングエネルギーの差が減少する。このため光学ギャップの大きさが減少し、 $\chi^{(3)}$ は増大する。このように Cu-O の距離が変化するとマーデルングエネルギーを介して $\chi^{(3)}$ が変化すると考えられる。また、ここで議論したように、CT ギャップエネルギーが Cu-O 長に依存することは二次元系についてよく知られているが、一次元系にも当てはまる。そのため、一次元系、二次元系ともに Cu-O 距離に対し $\chi^{(3)}$ の絶対値は同様の振る舞いを示したものと考えられる。

4.3 非線形光学応答による二次元強相関電子系の励起状態の空間的配置の解明

ここまで行ってきた二次元系に関する研究は一次元との比較という観点に基づくため、入射偏光（三次非線形性なので3つの入射光子の偏光）と発生する THG の偏光のいずれもが平行になるような実験に基づいている。一次元系の場合は、一次元軸と偏光軸を平行にすることで、一次元電子系の特徴を明らかにすることができる。しかし、二次元系の場合、電子状態の広がりも二次元的であるために、すべての対称性の励起状態を観測しようとした場合、いくつかの組み合わせの偏光による測定を行う必要がある。そこで、これまでの測定よりも多くの励起状態を観測し、非線形光学応答と電子状態の関係を明らかにすることを目的として、三次非線形感受率の非対角成分の測定を行った。

対象とする二次元銅酸化物は D_{4h} の対称性を持つ。この場合、THG を発生させる非線形分極は次のように書き表される。

$$P_x \propto \chi^{(3)}_{xxxx} E_x^3 + 3\chi^{(3)}_{xyyy} E_x E_y^2$$

第一項を対角成分とよび、第二項を非対角成分と呼ぶことにする。これまで $\chi^{(3)}$ と書き表してきたものは、すべて対角成分 $\chi^{(3)}_{xxxx}$ のことである。本研究では、 Nd_2CuO_4 における三次非線形感受率テンソルの非対角成分 $\chi^{(3)}_{xyyy}$ を求めるために、位相遅延法と試料回転法という二つの実験手法を開発し、これらを組み合わせることで、定量的に非対角成分の測定を可能にした。

これらの手法のほかに、THG 法による $\chi^{(3)}$ スペクトル測定、位相スペクトル測定、二光子吸収スペクトルをあわせて、実験的に得られた二光子励起状態を選択則と対称性を考慮し解析した。 Nd_2CuO_4 は D_{4h} の対称性を持つため、 A_{1g} 、 A_{2g} 、 B_{1g} 、 B_{2g} の4通りの二光子励起が可能である。基底状態、一光子励起状態 (E_u) とこれらの二光子励起状態を考慮した離散準位によるモデル計算を行った。解析結果を図2に示す。偶の対称性を持つ二光子励起状態は、低エネルギー側から B_{1g} 、 A_{1g} 、 B_{2g} の順に並んでいる。重要なのは、 E_u の励起状態との遷移双極子モーメントであるが、いずれも2~8 Åとかなり大きい値を示していることである。これは E_u 励起状態と観測された二光子励起状態の空間的な広がりが類似していることを意味する。 E_u 励起は電荷移動励起状態であることが明らかになっていることから、二光子励起状態も E_u 状態と同じく、(Cu 原子内の d-d 遷移ではなく)電荷移動型であると考えられる。また偶の対称性の状態が3つ観測された点について、二次元銅酸化物における CT 励起状態は、酸素 2p 軌道も含む混成状態(いわゆる Zhang-Rice 一重項状態)であることによって説明される。ただし、二次元銅酸化物では、スピンと電荷が結合しているために、スピン部分の波動関数についても考慮する必要があり、この点は今後の検討課題である。

このように、二次元銅酸化物について、複数の $\chi^{(3)}$ スペクトルについて、選択則と各成分の重み付けを考慮した解析を行った結果、複数の二光子励起状態について空間的な対象性を明らかにすることができた。二次元強相関絶縁体を非線形光学材料という観点から見た場合に、支配的な励起準位構造を包括的に始めて明らかにしたことになる。また、基礎的側面として、二次元強相関絶縁体の電子状態の理解という観点においても重要な結果であると考えられる。

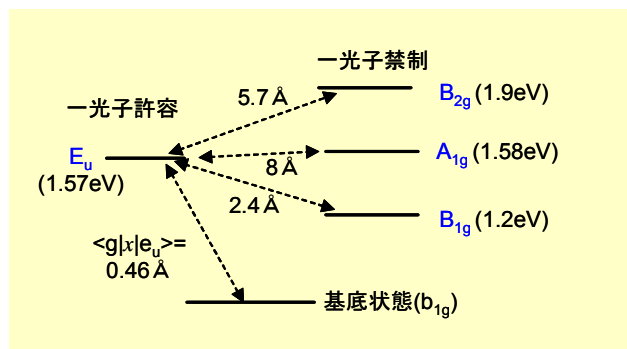


図2 Nd_2CuO_4 の CT 励起状態

5 自己評価:

低次元強相関電子系に物質における巨大非線形光学応答の発見をきっかけとして、本さがけ研究を始めさせていただいた。その結果、上述の通り、次元性の違いによる応答の違いから、スピン電荷分離が非線形光学応答においても重要な役割を果たしていることを明らかにした。さらに、二次元強相関電子系における非線形光学応答の詳細な議論から、二次元銅酸化物における励起状態の詳細な性質を明らかにした。このように、非線形光学材料として議論されることのなかった強相関電子系が非線形光学材料として重要で興味深い物質群であること、またその基本的な性質を明らかにすることができた。この点においては、目標としたことを達成したといえる。しかし、理解したのは、低次元強相関電子系を非線形光学材料として考えた場合の基本的な部分にすぎない。むしろ、この研究により多数の課題が明らかになった。たとえば、強相関電子系の非線形光学応答を考える上で一つのキーポイントである“電荷移動励起”の役割を明らかにすることが挙げられる。電荷移動励起は(ほぼ)縮退した偶と奇の励起状態を形成する。これは励起状態間の遷移双極子モーメントを増大させる。すなわち、線形光学応答にはほとんど影響を与えないが、非線形光学応答だけを増大させる効果がある。これは、非線形光学材料を考える上で、理想的とも思える方策である。そこでこの電荷移動励起を、これまで研究されてきた非線形光学材料に適用できないかと考え、電荷移動励起を共役系高分子に導入し、研究を開始している。強相関電子系の非線形光学応答という枠からは外れていく方向であるが研究のひとつの新しい方向性を見出すことが出来た。このことも本さがけ研究の成果と考えられる。

また、本さがけ研究では銅酸化物、金属錯体を中心として研究を行ったが、強相関電子系は有機錯体にも数多くみられる。有機錯体も重要な非線形光学材料になりうるが、これまで研究例はほとんどない。また、有機錯体は電荷密度波、スピンパイエルズ転移、金属絶縁体転移、中性イオン性転移など多数の興味深い物理現象の舞台となっており、これらの相転移や物理現象と非線形光学応答の関係も興味深い。このような点について研究を行う際にも、本研究で明らかにしてきた強相関電子系の非線形光学応答、励起準位構造の考え方が基本になるはずである。本さがけ研究で明らかにしてきた、強相関電子系の非線形光学応答の知見をもとに、“強相関電子系におけるフォトンクス”の展開を図りたい。

6 研究総括の見解:

光による光の制御を実現するために、さまざまな強相関電子系の電子状態と非線形光学応答の関係を調べ、次元性による違いを明らかにしようという先端的な研究で、スピン電荷分離が非線形光学応答においても重要な役割を果たしていることや、二次元銅酸化物における励起状態の性質の解明から強相関電子系が非線形光学材料として重要で興味深い物質群であることなどを示し、初期の目的をほぼ達成している。本研究を通じて、強相関電子系において線形光学応答にはほとんど影響せず非線形光学応答だけを増大させる効果を与える“電荷移動励起”の役割を明らかにし、理想的な非線形光学材料を得るための方策を掴んだことも大きな成果である。これまでの銅酸化物、金属錯体に加え、共役系高分子に電荷移動励起を導入する研究を開始しており、非線形光学材料をもたらず研究として将来が大いに期待される。

7. 主な論文等:

<論文>

- [1] M.Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, and H. Okamoto, “Linear and nonlinear optical properties of one-dimensional Mott insulators consisting of Ni-halogen chain and CuO-chain compounds”
Phys. Rev. B **70**, (2004) 085101.
- [2] H. Kishida, M. Ono, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Third-order nonlinear optical spectroscopy in the two-dimensional cuprates Nd_2CuO_4 and La_2CuO_4 ”, Phys. Rev. B **68**, (2003) 075101.
- [3] A. Maeda, M. Ono, H. Kishida, T. Manako, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Third-order nonlinear susceptibility spectra of CuO chain compounds investigated by the Z-scan method”, Phys. Rev. B **70**, (2004) 125117.
- [4] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B. L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto, and H. Okamoto, “Third-order optical nonlinearity in charge-transfer-type conjugated polymers”, Phys. Rev. B **70**, (2004) 115205.
- [5] M. Ono, H. Kishida, H. Okamoto, M. Izumi, A. Sawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Large optical nonlinearity in 1D and 2D cuprates investigated by third harmonic generation spectroscopy”, Synth. Metals **135-136**, (2003) 313.
- [6] H. Kishida, M. Ono, H. Matsuzaki, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Gigantic third-order optical nonlinearity in one-dimensional Mott insulators”, Synth. Metals **135-136**, (2003) 315
- [7] S. Iwai, M. Ono, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, “Ultrafast optical switching to a metallic state in a one-dimensional Mott insulator”, Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 057401.
- [8] H. Kishida, H. Okamoto, B. L. Lee, H. Kokubo, and T. Yamamoto, “Third-harmonic generation in CT-type conjugated polymers”, Trans. MRS-J **29**, (2004) 981.
- [9] K. Waku, T. Katsufuji, Y. Kohsaka, T. Sasagawa, H. Takagi, H. Kishida, H. Okamoto, M. Azuma, and M. Takano, “Charge dynamics of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ as a correlated electron system with the ideal tetragonal lattice”, Phys. Rev. B **70**, (2004) 134501.
- [10] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. Tokura, “Photoinduced phase transition in tetrathiafulvalene-*p*-chloranil observed in femtosecond reflection spectroscopy” Phys. Rev. B, **70**, (2004) 165202.

<特許>

「強誘電体のドメイン観察方法および装置」特願2002-247883、特開2004-85399

発明者:岸田英夫、岡本 博 出願日:平成14年8月28日 公開日:2004.3.18

「三次の非線形感受率の非対角成分の測定方法」特願2004-155312

発明者:岸田英夫、岡本 博 出願日:2004年5月25日

研究課題別評価

1 研究課題名:層状酸化物の選択的組成制御と新機能の開拓

2 研究者氏名:下山 淳一

3 研究のねらい:

最近の機能性酸化物材料や材料候補物質では、特性の最適化のための部分的な金属元素置換が行われるなど、多元素化が進む傾向にあり、さらに層状の結晶構造を有する物質が増えている。なかでも電子軌道の指向性が強い遷移金属イオンを含む酸化物の場合、層状の結晶構造を持つ物質中においては特異な 2 次元的な電気的・磁氣的性質が現われやすく、その代表的な例として銅酸化物超伝導体が挙げられる。層状酸化物では配位元素種、配位数、結合長など周囲の環境が異なる金属、酸素サイトが増える。金属サイト種が増えるということは、多様な部分元素置換が可能であることを意味し、多彩な物性の変化や新機能の発現が期待できる。また、どの酸素サイトに欠損が生じやすいかを知り、これがうまく制御できれば、物性発現の源である金属イオンの電子状態や格子の歪などを任意に変え、様々な機能の発現を促すこともできる。

ところが、最近の新規機能性酸化物の設計においては金属組成の制御に主眼が置かれ、酸素組成の不定比性が考慮されるケースは非常に少ない。金属組成は物質合成の仕込みの段階で決定できる場合が多く、比較的容易に制御できる。一方、酸素組成は温度、雰囲気酸素分圧の関数として変わるものであり、その任意の制御には酸素量に関する平衡状態図が必要になる。しかし、最近の機能性酸化物の開発のペースに酸素不定比性の評価は全く追従していない。

そこで、本研究では金属組成だけでなく不定比酸素量の制御も生かしての新規機能性層状酸化物を開発する手法の確立を目的とした。具体的には機能性材料として注目されている様々な層状酸化物に対して酸素量に関する状態図作成を積極的に進め、また任意の金属、酸素サイトの組成制御を通じて、新機能の発現や従来機能の改善を目指した。本研究のコンセプトを図 1 に示したが、従来、金属組成制御が主体で、近年、高压合成や低温非平衡の薄膜作製など合成プロセスが多様化している機能性層状酸化物開発において、酸素量制御の軸を加えること、また目的金属サイトを意識した元素置換手法の定着、ならびにこれらの手法の有効性を実証することが主旨である。

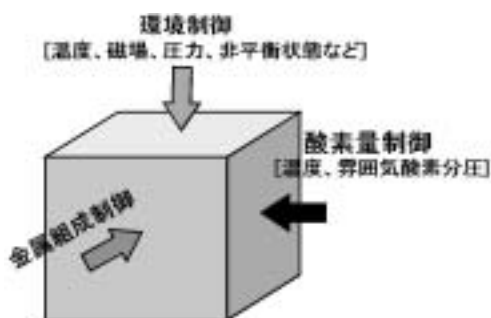


図 1. 本研究における層状酸化物材料開発のコンセプト。

4 研究成果:

本研究の主な成果は、いずれも層状の結晶構造を有する、コバルト酸化物、マンガン酸化物および銅酸化物に関するものである。これらはそれぞれ、新規 *p* 型熱電材料、巨大磁気抵抗材料、高温超伝導材料として注目されている物質群であるが、銅酸化物の数種の物質を除いて不定比酸素量の状態図が存在せず、主に金属組成制御の観点から物質開発が進められてきたもの

である。以下に、これらに関する研究成果を述べる。

ヨウ化カドミウム型構造の CoO_2 層を基調とした層状コバルト酸化物群は、 CoO_2 層の高い導電性と熱電能、さらに層状構造の不完全性に由来する低い熱伝導性によって、次世代の熱電変換材料の候補物質として注目されており、特に高温廃熱発電への応用が期待されている。なかでも CoO_2 層の間に岩塩型構造の Ca_2CoO_3 層を持つ $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}\text{CoO}_2$ は分解温度が最も高く有望な物質である。本研究では、この物質が+3 価以上の高い Co 価数を持つこと、および構造的に堅固な CoO_2 層以外に岩塩層にも Co が存在することに注目した。まず酸素不定比性の定量的な評価を熱重量法によって行ったところ、この物質が大きな酸素不定比性を持ち $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta)_{0.62}\text{CoO}_2$ [$\delta = 0 \sim 0.14$] と表わされるべきものであることがわかった。高温における $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta)_{0.62}\text{CoO}_2$ 多結晶体の電気抵抗率の評価から、酸素欠損生成とともに多結晶体での電気抵抗率が增大する傾向が認められ、これによって熱電特性を劣化することが判明した。そこで酸素欠損の生成抑制手法および Co の価数低下による熱電能の改善方法を検討し、高価数金属による $\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta$ 層の元素置換の着想に至った。

$(\text{Ca}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3-\delta)_{0.62}\text{CoO}_2$ [M: Re, Mo, W, Nb] なる仕込組成の焼結体試料を固相反応法によって作製したところ、Re, Mo, W, Nb はそれぞれ $x = 0.133, 0.10, 0.133, 0.033$ まで $\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta$ 層の Co を置換することができた。これらの高価数金属置換によって相分解温度は上昇し空気中では最高 980 まで安定化できた。また、同様に Ca サイトを希土類元素で置換した $[(\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x)_2\text{CoO}_3-\delta]_{0.62}\text{CoO}_2$ の作製を試み、Y および Sm より原子番号が大きいランタノイド元素について $x = 0.25$ まで高濃度置換した試料を得ることに成功した。

図 2 は Co サイトに Re または Mo、および Ca サイトに Tb を高濃度置換した $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta)_{0.62}\text{CoO}_2$ の空気中における酸素量の温度依存性をまとめたものである。期待通り、高価数金属置換は酸素欠損生成を抑制する効果が顕著であり、置換量の増加とともに系統的に酸素欠損量 δ が小さくなった。このことは Re, Mo が岩塩層の Co を置換していることの傍証にもなる。図 2 から明らかなように本系への高価数金属置換は過剰酸素の導入を伴わず、電荷補償は Co の価数低下によって行われる。この効果を反映して、熱電能 S は高価数金属置換によって液体窒素温度(77K)の低温域から 1100K 以上の高温域までの広い温度範囲において系統的に上昇し、例えば無置換試料の室温における S が約 $125 \mu\text{V/K}$ であったのに対し、Re を $x = 0.133$ まで置換した試料は $160 \mu\text{V/K}$ を、Ca の 25% を Tb で置換した試料は $210 \mu\text{V/K}$ を記録した。一方、抵抗率は高価数金属置換によって低温では上昇する傾向を示したものの、置換元素、置換量によらず高温では無置換試料のそれとほぼ同等の値にまで低下した。これには酸素欠損生成抑制の効果が現われている。本系の熱伝導度は顕著な温度依存性を示

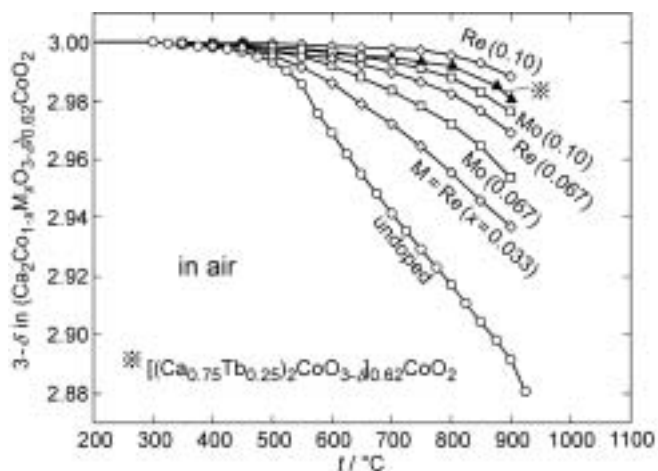


図 2. $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta)_{0.62}\text{CoO}_2$ における高価数金属置換の酸素欠損生成抑制効果。

さないが、高価数金属の置換量によって系統的に低下する傾向を示し、無置換試料の熱伝導度である約 10 mW / K cm の 3 分の 1 程度にまで低下することがわかった。高価数金属置換試料、特に RE 置換試料では粉末 X 線回折パターンのピーク強度が著しく弱まる傾向にあったことから、熱伝導度の低下は岩塩層の結晶性の劣化に起因したものと考えている。

以上、 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3\text{-}\delta)_0.62\text{CoO}_2$ 本来の大きな酸素不定比性の抑制、Co の価数の低下による熱電能の上昇、結晶性の劣化による熱伝導度の低下が、導電性を損なわない $\text{Ca}_2\text{CoO}_3\text{-}\delta$ 層への高価数金属置換によって達成された。同時に本系の分解温度の上昇も材料応用の範囲を広げた。現在は緻密な c 軸配向焼結体の作製による電気抵抗率の低下に注力しており、Mo を 10% 置換した試料において $ZT > 0.3$ (at 1000K) であることを確認している。この特性は焼結体としては最高のものであり、使用可能な温度範囲が最も広い点でも、本系は p 型の次世代熱電材料として最も有望であるといえる。

ペロブスカイト型構造を基調とした層状マンガン酸化物である $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_y$ [$x = 0.3 \sim 0.4$] は巨大磁気抵抗を示すことから近年注目を集めているが、室温近傍において磁気抵抗が小さく、電気抵抗率が高いことが実用化研究の課題になっている。そこで、本研究では本系の不定比酸素量や La, Sr の 2 種の占有サイト (ペロブスカイト層内と岩塩層) の組成制御を通じた、磁氣的電氣的性質の改善を目指した。

図 3 には $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_y$ の酸素不定比性を示した。700~1100°C のデータが集まっている領域、即ち酸素量の温度依存性が小さくなる組成において、酸素量 y はほぼ 7.00 であると考えられる。それよりも高温では酸素の欠損が、低温では過剰酸素の生成が観測された。 LaMnO_3 が過剰酸素を持つことはよく知られているが、本系においてもわずかではあるがペロブスカイトブロック内に過剰酸素が入り得ることがはっきりした。この過剰酸素量は Mn の価数が低い $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_y$ においては極めて大きくなり、 $y = 7.08$ まで達した。 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_y$ では Jahn-Teller 歪みによって MnO_6 八面体が伸びる方向と磁化容易軸は一致しており、 $x \sim 0.33$ 以下で c 軸、それ以上で ab 面とされていたが、 $x = 0.3$ である $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7.08}$ では磁化容易軸が ab 面方向に変化しキュリー温度 (T_C) も上昇することを見出した。この結果は本系の磁氣的性質は Mn の価数によって決定されており、それが Sr 置換量だけでなく不定比酸素量の調節によっても制御可能であることを意味している。

一方、ポストアニールによって酸素量 y を 6.99、7.00、7.01 に制御した $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_y$ 単結晶の磁化の温度依存性を調べたところ、酸素サイトの $1/700$ というわずかな酸素欠損でさえも強磁性転移を完全に抑制し、また過剰酸素の存在は転

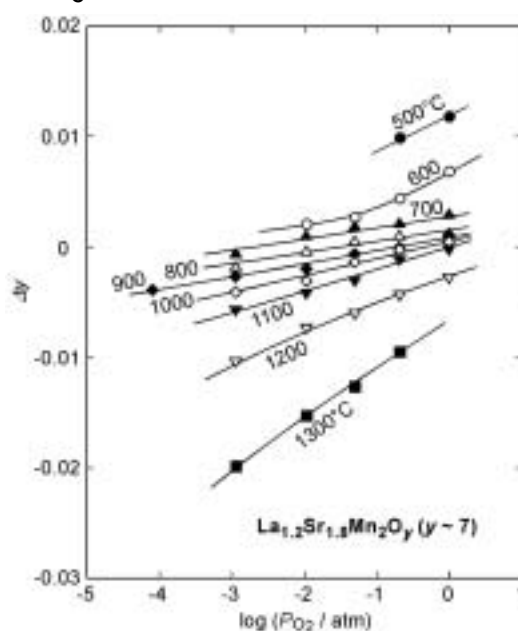


図 3. $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_y$ の酸素不定比性。

移を鈍化させることがわかった。なお、従来の報告例のほぼ全てにおいて as-grown の単結晶が用いられており、育成時に徐々に冷却されているため若干の過剰酸素を含む試料であったことが考えられ、実際に本研究の $y = 7.00$ の試料よりも転移がやや鈍いものが多い。

(La,Sr) $_3$ Mn $_2$ O $_y$ 単結晶内の La, Sr の組成均質化のための高温アニールは意外な磁化特性、輸送特性の変化をもたらした。1300°C 以上でのアニールにより、 T_C 以上の高温域において電気抵抗率は大きく低下し、磁化はアニール時間とともに上昇した。これは単結晶の一部がペロブスカイト相[(La,Sr)MnO $_y$]に転化したことに起因する変化であるが、高温の磁化に異方性があるなど単純に(La,Sr) $_3$ Mn $_2$ O $_y$ と(La,Sr)MnO $_y$ の複合体として解釈できない性質を示すことがわかってきた。ちなみに(La,Sr) $_3$ Mn $_2$ O $_y$ 焼結体は高温アニールを行っても(La,Sr)MnO $_y$ に部分分解することは無く安定である。さらに(La,Sr) $_3$ Mn $_2$ O $_y$ 単結晶の粉末 X 線回折パターンの解析からは高温アニールによってペロブスカイト層内のサイトに Sr が濃縮されることもわかった。

以上、(La,Sr) $_3$ Mn $_2$ O $_y$ に関する研究から、酸素不定比性の存在とその磁気転移への影響ならびに、高温アニールが La, Sr のサイト占有状態を変えるという新たな知見が得られた。これは本系以外の類縁構造の酸化物固溶体についてもポストアニールによるカチオンサイトの占有率の変化を通じた新機能発現の可能性を示唆するものである。また、高温アニール条件の最適化を通じて、(La,Sr)MnO $_y$ の生成量をおよびその分布の制御ができれば(La,Sr) $_3$ Mn $_2$ O $_y$ 、(La,Sr)MnO $_y$ の間の性質、即ち、室温近傍での低い電気抵抗率と大きな磁気抵抗の発現が期待できる。

層状銅酸化物(高温超伝導体)に関しては、本研究では酸素不定比性の評価だけでなく金属組成の精密制御にも主眼を置いて臨界電流特性の化学的手法による改善を目指した。特に、層状銅酸化物の多種の金属サイトに注目し、その組成比の精密制御ならびに特定サイトの元素置換による弱超伝導微小領域の導入、および酸素量の制御を通じての新しい臨界電流特性の改善手法の確立を目指した。研究対象としては実用材料化が進んでいる Bi 系超伝導体と希土類 123 超伝導体を選び、前者では単結晶試料、後者では主に熔融凝固バルク体を用いて研究を行った。

Bi $_2$ 212(Bi $_2$ Sr $_2$ CaCu $_2$ O $_{8+\delta}$)超伝導体の理想的な金属組成比は Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2 であるが、実際は不定比であり、単結晶では Bi 過剰、Sr 欠損になりやすく、また意図的に Ca 量を増し Sr 量を減じると Ca は 25%程度まで Sr サイトを占めることができる。不定比金属組成と超伝導特性の関係については既に数多くの報告があるが、単結晶試料を用いつつ不定比酸素量を制御した研究例は無く、本質的な金属組成制御の効果は不明であった。様々な金属組成比の Bi $_2$ 212 単結晶を育成し酸素量制御の後、臨界電流特性を系統的に調べたところ、定比金属組成の結晶の特性が最も優れ、定比から離れるに従って系統的に劣化することが明らかになった。本系や類縁の Bi $_2$ 223 の実用材料では合成しやすさを優先し、若干の不定比金属組成の超伝導体が採用されていることから、これらの金属組成を定比に近づけることは臨界電流特性の一層の改善に有効な方策であることがはっきりした。

Bi $_2$ 212 超伝導体の Bi を高濃度の Pb で置換すると電気的異方性が低下し、臨界電流特性が大幅に改善するが、この Bi(Pb) $_2$ 212 においても金属組成を定比に近づけることによって一層の臨界電流改善が認められた。さらに、磁場下での臨界電流特性を高めるために超伝導層への

金属元素置換を試みた。Bi(Pb)2212 単結晶の Cu を Fe、Co、Ni など置換したところ、Cu に対して 0.5% 以下の微量置換組成において臨界電流特性の改善効果が認められた。また、Ca の約 0.2% を Y で置換した場合にはより大幅な向上が高磁場域まで起こり、臨界電流密度は無置換かつ不定比金属組成の Bi(Pb)2212 と比べて約 3 倍高くなり、例えば 20 K, 20 kOe の磁場下 ($H // c$) で 20 万 A/cm^2 を上回る。これは本系の単結晶としての劇的な臨界電流密度の最高記録であり、粒界のピンニングを持つため単結晶よりも本来臨界電流特性に優れる実用 Bi 系超伝導線材すらもはるかに凌駕するものである。Cu サイトの不純物置換は電子状態の局所変化による非超伝導領域の生成を、Ca サイトの Y 置換はこれに加えて構造の局所歪が弱超伝導領域を形成し、これらが有効な磁束ピンニングサイトとして機能し臨界電流特性が劇的に改善したものと考えている。同様な置換効果は希土類 123 ($REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, RE は 3 価の希土類元素) の溶融凝固バルク体でも新たに見出しており、この場合 Ba サイトへの微量 (0.05~0.5 %) の Sr 置換が磁場下での臨界電流密度改善に有効であった。

以上、本研究において初めて銅酸化物超伝導体内に意図的な元素置換によって微小な弱(非)超伝導領域が形成でき、臨界電流特性を著しく改善することに成功した。先の不定比金属組成の Bi2212 では構造が一様に乱れすぎて、全体の超伝導性が弱まっていたため臨界電流特性に優れず、定比組成では低濃度の組成が少しずれた領域がピンニングに有効に寄与したと考えることができる。元素置換によって直接ピンニングサイトを作る手法はこれまで希土類 123 への Zn 置換の一例があったのみだったが、本研究においてこれが普遍的に有効な手法であることを明確にすることができた。

5 自己評価：

本研究では、層状酸化物の機能開拓に対して、酸素、金属双方の選択的なサイトにおける組成制御が有効な手法であることを確立するための研究を実施した。残念ながら突飛な新しい機能の開拓には至らなかったが、従来機能の改善、制御に対しての新しい固体化学的な手法をいくつか確立することができた。例えば層状コバルト酸化物に関する研究では、狙ったサイトへの高価数金属によって、酸素不定比性を著しく抑制することに成功し、同時に Co 価数の低下と格子が歪む効果で熱電特性を大きく改善した。このような高価数金属置換は酸素不定比性を持ちやすい遷移金属を含む層状酸化物全般に対しても有効な一手法で、遷移金属の価数低下とともに酸素欠損生成抑制によって新機能が期待できるケースは多いと思われる。また、層状マンガ酸化物に関する研究からは、酸化物固溶体における特定金属サイトの元素占有率の制御や過剰酸素の導入による機能改善の可能性を指摘することができた。これらは非常に長時間の後熱処理を経て起こる現象であり、これまで全く気付かれていなかったものである。ゆえに熱力学的な平衡状態とそれに向かう反応速度を考慮しつつ、適切な長時間の後熱処理を施すことが特性改善に有効な機能性酸化物が実は数多く潜んでいる可能性が高い。実際、本研究期間終了後に始めたある実用銅酸化物超伝導体に関する研究において、適当な条件下での長時間後熱処理することによって、これまで全く知られていなかった化学組成の微妙な変化が起こり、臨界温度が大きく上昇することを見出している。このほか本研究では層状銅酸化物における不定比金属組成制御の重要性や、臨界電流特性改善に普遍的に有効な元素置換法を確立した。

上記の研究成果の大部分は精密な熱重量測定による酸素量状態図の作成を経て得られたものである。この他にも約 20 種の層状酸化物に対する新しい状態図を作成しており、これらをベースとした物性開拓研究を今後も継続する予定である。さらに本稿では触れなかったが熱天秤装置を物質合成にも広く展開し、温度、雰囲気酸素分圧を精密に制御した上で、重量、つまり反応過程や酸素の出入りを観測しながらの物質合成が、新物質探索や既知物質の組成制御を通じた高機能化に極めて有効な手法であることも複数の系で実証できている。

以上、本研究を通じて層状酸化物に関わる新しい固体化学的知見を獲得できた。これらは今後の機能性層状酸化物開拓のアイディアに大いに生かせるものと考えている。

6 研究総括の見解：

機能性層状酸化物開発に酸素量制御と目的金属サイトの元素置換手法を定着させる目的で、これまで蓄積した装置と成果をもとに、精密な熱重量測定によって様々な層状酸化物の酸素量に関する平衡状態図を確定し、それを用いて新機能の発現や従来機能の改善を目指した革新的な研究である。層状コバルト酸化物の狙ったサイトに高価数金属を導入することで酸素不定比性を著しく抑制することに成功し、熱電特性を大きく改善できること、層状マンガン酸化物の特定金属サイトにおける元素占有率の制御や過剰酸素の導入によって機能を改善できることを明らかにするなど数々の優れた成果を得て、層状銅酸化物における不定比金属組成制御の重要性を示し、臨界電流特性改善に普遍的に有効な元素置換法を確立したことは高く評価できる。得られた約 20 種の層状酸化物に対する新しい状態図をベースとして物性開拓研究を大きく発展させることが期待される。

7 主な論文等：

主な発表論文

- J. Shimoyama, S. Horii, K. Otschi, M. Sano and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L194-197.
- M. Sano, S. Horii, I. Matsubara, R. Funahashi, M. Shikano, J. Shimoyama and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L198-200.
- J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Shimizu, S. Ueda, S. Horii, N. Chikumoto, and K. Kishio, *J. Low Temp. Phys.* 131 (2003) 1043-1052.
- T. Okabe, J. Shimoyama, M. Shigemori, S. Horii and K. Kishio, *IEEE Trans Appl. Supercond.* 13 (2003) 3759-3762.
- M. Shigemori, T. Okabe, S. Uchida, T. Sugioka, J. Shimoyama, S. Horii and K. Kishio, *Physica C* 408-410 (2004) 40-41.
- J. Shimoyama, T. Maruyama, M. Shigemori, S. Uchida, S. Ueda, A. Yamamoto, Y. Katsura, S. Horii and K. Kishio, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, in press.

著書(単行本)

- 下山淳一、“トコトンやさしい超伝導の本”，日刊工業新聞社 2003年3月

学会発表（本研究課題にかかわる招待講演）

- ・ 下山淳一、日本セラミックス協会 2003 年春季年会「精密化学組成制御による層状酸化物材料の高機能化」
- ・ J. Shimoyama, S. Horii and K. Kishio, Pacific Rim 5, “Determining Factors of Critical Current Properties of High T_c Superconductors”, 2003/9/30-10/2
- ・ J. Shimoyama, 第 11 回日米高温超伝導ワークショップ, “Control of Anisotropy and Flux Pinning Properties of Bi2223 Single Crystals and Bi(Pb)2223 Tapes by Chemical Methods”, 2003/11/1-11/2

研究課題別評価

1 研究課題名: 点欠陥の秩序の対称性原理による特異なmultiscale現象

2 研究者氏名: 任 暁兵

3 研究のねらい:

空孔や添加元素などの点欠陥は全ての機能材料に存在し、物性と機能特性に大きな影響を与えることが良く知られている。これまでの研究では、点欠陥が殆どランダムに(無秩序的に)分布していると仮定し、点欠陥の平均効果しか考えていない。最近、提案者は点欠陥のナノ秩序(ナノスケールでの規則配列)について、普遍的な対称性原理を仮説として提唱した。この新原理により、マルテンサイト合金や強誘電体において特異な multiscale 現象の存在が予言された。具体的には、点欠陥の秩序と結晶対称性の相互作用によって、原子・ナノスケールにおける短範囲規則度の対称性変化、微小格子変形、メゾスケールにおけるドメインの記憶効果、マクロスケールにおける 2 方向形状記憶効果、巨大圧電効果など特異な効果の存在が予言できる。このように、この新しい原理による新物性発見の可能性については未開拓である。この原理により予言される新物性は幅広い応用の可能性を秘めている。

本研究では、点欠陥の秩序に関する普遍的な対称性原理(仮説)を実験的かつ理論的に証明すると共に、この新しい原理に基づいて、金属材料と強誘電体を調べ、点欠陥による特異な multiscale 現象及びそれに起因した新しい物性を探索・解明することを目的とする。更に、本研究では、これらの新物性を利用して、新機能材料及び新マイクロアクチュエータやデバイスなどの創出の可能性も提案する。

4 研究結果:

3 年間の研究を通して、予想の通りに以下の重要成果が得られた。

(1) マルテンサイト・形状記憶合金における時効効果とドメイン記憶効果、ゴム弾性的挙動
Au-Cd 合金を用いて、点欠陥の秩序の対称性原理から予想された時効によるドメイン記憶効果や、二方向形状記憶効果など現象を実験的に詳しく検証しました。時効後の試料はメソスケールにドメインの記憶効果、巨視的に二方向形状記憶効果とマルテンサイト状態でのゴム弾性的挙動が確認できた。それは点欠陥対称性原理を強く支持する結果となると同時に、特異な multiscale 現象の存在も証明できた。

(2) 強誘電体における点欠陥による特異な multiscale 現象と巨大電歪効果

強誘電体に点欠陥の秩序の対称性原理を利用することによって、時効による巨大電歪効果など更に興味深い現象を発見した。更に、ドメインの興味深い挙動も見つけた。

強誘電材料は電圧を加えると伸縮し、逆に力を加えると電圧が発生するという効果を持つため、電気—機械エネルギーを変換するアクチュエータなどに幅広く利用されている。通常の圧電効果は原理的に非常に微弱(最も大きい圧電効果を持つ PZT でも 100V/mm の電場で最大 0.01% 程度しか変形しない)であるため、この圧電原理を用いている素子の応用範囲が限られている。また、現在最も利用されている PZT 圧電材料は有毒な鉛を含有するため環境問題の観点から規制されていく方向にあり、その代替材料の開発は世界的に重要な課題になっている。

このような背景の中、提案者は従来の圧電原理と異なる新しい原理(点欠陥によるドメインの可逆的変換)を提案し、それに基づく巨大電歪効果を発見した。この新しい原理は点欠陥のナノ秩序の対称性という普遍的な性質を用いて、時効処理によって可逆的なドメイン変換を実現した。この可逆的なドメイン変換によって、巨大電歪を生み出すことができる。

今回の研究では、微量な Fe³⁺(点欠陥として)を含有したチタン酸バリウム(BaTiO₃)単結晶を用いた。Fe-BaTiO₃ 単結晶を強誘電相状態に 80°Cで 5 日間時効し、図 4c の状態にした。最も重要な電歪効果は図 1 に示す。200V/mm の低電場において 0.75% という巨大な可逆電歪が得られ、この値は代表的な圧電材料 PZT より 40 倍も大きい電歪である。また、最近の話題になった PZN-PT 単結晶よりも 10 倍以上である。

この新しい原理に基づく巨大電歪効果は通常の圧電効果と異なり、ある臨界電圧より急激な上昇を示す大きい非線形効果を示し、この巨大効果は従来小さい圧電効果が応用できなかった分野を開拓できるものと期待される。

また、同じような大きい電歪効果は K₁-BaTiO₃ 単結晶にも発見された。これはこの新しい原理が普遍的であることを示唆している。

今回の研究にもう一つ重要な成果として、本研究で発見した巨大電歪を示す材料は鉛を使わないため、環境に優しい高性能圧電材料の創製に寄与した。

5 自己評価:

本研究を通して、金属マルテンサイト、強誘電体などを含む幅広い物質・材料に共通の基本原則の樹立を果たした。つまり、点欠陥のナノ秩序の対称性原理である。

新しい原理を用いて得られた電歪効果(電場誘起変形)が数十年来広く使われているチタン酸ジルコニウム酸鉛(PZT)材料の電歪効果と比べ、低電圧で 40 倍という桁違いに大きい効果を示すことを見出した。この巨大な電歪効果はセンサーやアクチュエーターなどの電気-機械エネルギー変換に係わる広い分野に大きく貢献することを期待している。また、作製した材料は鉛を使わないチタン酸バリウム系物質であるため、環境に優しい高性能圧電材料の創製にも寄与した。この新しい原理による電歪材料を創製する基本特許は既に国内特許出願済みと国際 PCT 出願済みとなっている。

この重要な発見は世界的に注目を集めている。国内外から数十件以上の問合せがあった。新聞などのメディアにも報道され、大きい話題になっている。成果発表後僅か 6 ヶ月の間に、国際会議招待講演 3 回、国内招待講演 3 回が依頼された。また、産業界も大きい関心を示した大手メーカーをはじめとする 30 社以上が技術相談や共同研究の可能性について打診してきた。これらの大きい関心を答えるため、2004 年 5 月に本研究についての「技術説明会」を開いて、35 社が参加した。現在、6 社の企業と共同研究を行い、この新技術の新しい展開を狙う。

今後、この新しい原理を利用して、材料組成の最適化や多結晶セラミックスへの応用などに展開することによって、実用レベルの材料の創製を期待している。また、この原理を他の物質に応用し、斬新な物理効果の発見に繋がる可能性も秘めている。

6 研究総括の見解:

マルテンサイト形状記憶合金で見出した特異なマルチスケール現象が、点欠陥の秩序と結晶対称性の相互作用によって生じる普遍的な点欠陥対称性原理にもとづくことを実験的、理論的に証明し、金属や無機材料で新しい物性を探索することを目的とした研究である。Au-Cd 合金の時効によるドメイン記憶効果や二方向形状記憶効果発現のように金属材料のみならず、無機材料系

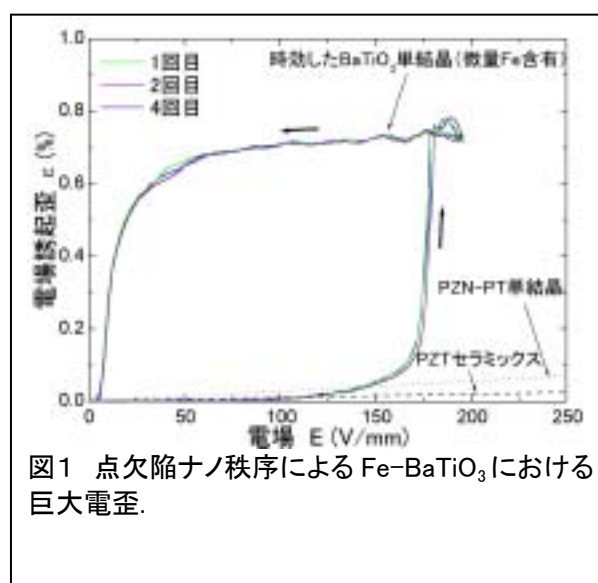


図1 点欠陥ナノ秩序による Fe-BaTiO₃における巨大電歪.

の強誘電体でも時効による巨大電歪効果が生じることなどを見出し、この原理の普遍性と有用性を検証したことは高く評価できる。さらに、点欠陥によるドメインの可逆的変換によって Fe-BaTiO₃ 単結晶の電歪が代表的な圧電材料 PZT より 40 倍も大きいことを見出している。この巨大電歪効果は通常の圧電効果と異なり、ある臨界電圧より急激な上昇を示す大きい非線形効果を示すことから、従来圧電効果が小さいために応用できなかった分野を開拓できるのみならず、鉛を使わない環境に優しい強誘電材料として注目を集めていることは特筆できる。この新しい原理を利用した新機能性材料の創製に期待したい。

7 主な論文等:

主な発表論文

- ① X.Ren,
Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching.
Nature Materials, 3, 91-94 (2004)
- ② L.X. Zhang, W. Chen and X. Ren,
Large recoverable electrostrain effect in Mn-doped (Ba,Sr)TiO₃ ceramics.
Applied Physics Letters, 85, 5658-5660 (2004)
- ③ L.X. Zhang and X. Ren
In situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped single crystals
Physical Review B, in press (2005)
- ④ K. Otsuka and X. Ren
Physical Metallurgy of Ti-Ni shape memory alloys
Progress in Materials Science, 50, 511-678 (2005)
- ⑤ G.L. Fan, W. Chen, S. Yang, J.H. Zhu, X. Ren, K. Otsuka,
Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys
Acta Materialia, 52, 4351-62 (2004)
- ⑥ X.Ren and K.Otsuka,
Interaction of point defects with martensitic transformation - A prototype of exotic multi-scale phenomena.
MRS Bulletin, 27, 115-120 (2002)

特許

- ① 任暁兵,
特許願「非線形圧電素子の製造方法及び非線形圧電素子」、第 2003-134630 号、2003 年出願
- ② 任暁兵,
国際特許 PCT 出願「圧電材料とその製造方法並びに非線形圧電素子」、特許第 PCT/JP2004/006761 号、2004 年出願
- ③ 任暁兵
特許願「圧電材料と非線形圧電素子」、第2004-331245号、2004年出願

国際会議招待講演

- ① X. Ren ,Giant electro-strain by point-defect-mediated reversible domain switching
20th General Conference Condensed Matter Division EPS, Prague, Czech, July 19-23, 2004

- ② X. Ren, Theoretical Modeling and Simulation of Ferroic Transitions and the Associated Multiscale Phenomena
3rd Int. Conf. On Computational Modeling and Simulation of Materials, Aireal, Italy, May 30-June 3, 2004.
- ③ X. Ren, Giant electro-strain by point-defect-mediated reversible domain switching.
ICAT Symposium, State College, USA. April 26-27, 2004.

研究課題別評価

1 研究課題名:: イオン伝導体のナノ配列制御と新規機能の発現

2 研究者氏名:: 前川英己

3 研究のねらい:

地球温暖化ガス削減のためには、効率のよいエネルギー変換、貯蔵プロセスの開発が必要である。そのため、二次電池、燃料電池の高機能化、大型化・高信頼性化が急務になっている。これらのデバイスを構築する際のキーマテリアルの一つとして電解質材料がある。従来用いられてきた液体電解質は、伝導度が高く、電極材料との親和性がよいが、電池の大型化に伴う信頼性を確保するのが難しい。電解質を固体化することにより、電池の安定性が飛躍的に向上することが期待できる。固体電解質材料は、一般的に伝導度が低いことに加えて、電極界面の面積を稼ぐことが難しい。そのため、伝導度向上と電極反応活性を同時に目指すような材料合成アプローチが望ましいと考えた。そこで、ナノサイズで構造制御された界面を作製し、イオン伝導体と複合化することで、界面で起こる現象を積極的に制御し、新しいイオン機能の開拓を目指すことを大きな目標と定めた。

ヨウ化リチウムなどある種の固体電解質では、アルミナなどの絶縁体(誘電体)粒子を分散させるだけで伝導度が桁違いに上昇する現象が知られる。これは、絶縁体の表面電荷によりイオン伝導体内部に生成する空間電荷層でのイオン欠陥の増加によると説明される。空間電荷層のサイズは50nm程度と言われ、従ってそれよりも小さな空隙にイオン伝導体を導入し、空間電荷層の重なりを引き起こすことで、ナノサイズ効果によるイオン伝導度向上が期待できる。

数~数10ナノメートルの細孔状チャンネルを持つセラミクスを合成し、固体電解質と複合化する。これにより、 10^{-3}Scm^{-1} 以上の高い伝導度、大電極面積、広電位窓を持ったイオン伝導材料の創製を目指した。また、界面の組成、状態を化学的に修飾することで、界面での伝導メカニズムの理解と、それを応用した材料開発につながることを期待した。メソ細孔材料の物質探査、物性測定を行い、ナノチャンネル内イオン伝導を直接観測し、イオン伝導体の構造の低次元化、ナノ微細化による変化を、チャンネル内での分極、サイズ効果から系統的に明らかにし、新規物性発現の指針を見出すことを目指した。

4 研究成果:

自己組織化を用いたゾルーゲルプロセスによりメソチャンネル構造体が作製できた。Pluronic P123, Triton X-114, SP80, SP85などのブロック共重合体を用い、シクロヘキサンを溶媒としたプロセスで、細孔径2-20 nmの広い範囲でサイズ制御したメソ孔アルミナが得られることがわかった。窒素吸着曲線はIV型で若干のヒステリシスがあり、シクロヘキサン/界面活性剤比とともに細孔サイズが増加した。内部への有機分子取り込みによるミセルの膨潤でサイズ制御が説明できる。粒子径は数百nmの微粒子で、表面積約400-600 m^2/g である。一方、塩化イットリウムを用いる新し

いプロセスによりナノ細孔イットリアージルコニア(比表面積 $174 \text{ m}^2/\text{g}$ (約 $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$)、細孔径 1.8 nm)が合成できた。イットリア安定化ジルコニア(蛍石型結晶)での高酸化物イオン伝導の発現を目指して結晶化を試みたところ 600°C 焼成で結晶化が始まった。しかし、徐々に細孔構造の破壊が起こり構造を保ったままイオン伝導体への転換、細孔内異種酸化物導入による複合化条件を探る必要がある。一方、メソ細孔リンジルコニウム(比表面積 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径 1.9 nm 、細孔間隔 3.2 nm)を合成し、硝酸リチウム処理により高温リチウムイオン伝導性が発現した。しかし、界面伝導由来の特異な挙動は見られなかった。伝導度は 500°C で 10^{-4} Scm^{-1} であった。

メソ孔へ導入するリチウムイオン伝導体としてヨウ化リチウムを選択した。複合化させるホストとしてメソ孔シリカ、メソ孔リン酸ジルコニウムを合成し、複合体の伝導度測定を行ったところ、メソ孔アルミナの場合と比較して2桁程度伝導度が低く、複合化による顕著な伝導度上昇が見られなかった。アルミナに特異な表面電荷、あるいは表面構造が伝導度向上メカニズムに大きな効果を持っていることが示唆された。そこで、比表面積が同程度で、チャンネルサイズを系統的に変化させたメソ孔アルミナを選び、ヨウ化リチウムと複合化した。

複合体の交流インピーダンスプロットには半円成分が2種類得られ、低周波数成分は、電極をリチウム金属とすると消失するため、電極での電気2重層に起因するものであった。高周波成分の直径から試料の直流伝導度を算出した。最大伝導度は、パーコレーション限界の手前、ヨウ化リチウム-アルミナ比が1:1付近で観測された。 4 nm のメソ孔で最高伝導度を示し $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の伝導度が得られた。純ヨウ化リチウムと比較して4桁、従来知られたアルミナ微粒子分散型リチウムイオン伝導体と比較して1桁もの伝導度向上が観測された。 500°C まで測定可能なパルス磁場勾配(PFG)-NMR装置を立ち上げ、 ^7Li 拡散係数を測定した。Stimulated-echo法と強い勾配パルスを用いることで、 $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ までの広い範囲で拡散係数測定が可能になった。NMRで得られる拡散係数は、全リチウム濃度をキャリア濃度と等しいとすると、伝導度がEinstein式で非常に良く説明できる。このことは、キャリアは局在化することなくヨウ化リチウム結晶全体に互って非局在化していることを示していると考えられる。複合体でも拡散係数のサイズ依存性が確かめられた。伝導度、拡散係数の細孔サイズ依存性は一致し、細孔サイズ減少に伴いリチウムイオンの拡散係数が大きくなることと伝導度上昇が対応している。細孔サイズ依存性は、空間電荷層の生成、その重なり、表面吸着層の存在など界面での特異な現象が影響しているものと考えられる。伝導度向上に寄与するのは空間電荷層の重なりによるサイズ効果で説明ができる。PFG-NMRと比較し中性子準弾性散乱(QENS)による測定は約1桁高い拡散係数を与えた。QENSで、キャリアのモビリティが観測されていると考え、この系では全リチウム中約10%前後がイオンキャリアとして働いていると推測できた。欠陥濃度をさらに上昇させることができればさらに伝導度が向上する可能性を示していると考えた。この電解質を用いて負極リチウム、陽極ヨウ素-カーボンの1次電池を作成したところ、ヨウ化リチウムの生成エネルギーに一致する 2.8 V の起電力が得られ、全固体電池として機能した。

一方、チャンネル型の構造を持ったアルミナは、それ自体で構造水、吸着水によるプロトン伝導を発現する可能性がある。本研究で、微量添加元素を導入したメソ孔アルミナで高分子型燃料電池実材料であるナフィオンに迫る高いプロトン伝導が発現する事がわかった。その際、酸性点(リ

ン酸($\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$, H_3PO_4)や硫酸根 ($\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$) の導入はあまり効果的でなかった。このことはアルミナ自体が弱塩基性の当電荷点($\text{pH}=8$)を持っていることに関係すると思われる。逆に、塩基性希土類酸化物の導入は伝導度向上に効果的であった。1%La ドープメソ孔アルミナについて、相対湿度 80%下で、 10 mScm^{-1} に迫るプロトン伝導が観測された。また、その伝導度は系統的にチャンネルのサイズとともに増加した。ランタンに加えて微量のリンをドープした試料ではさらに高いプロトン伝導性が見られた。TG/DTA、および ^1H NMR から、細孔内プロトンと表面プロトンを定量したところ、細孔内プロトンは細孔サイズ増加とともに増加し、伝導度上昇と相関がある。NMR では、2 種類のプロトンが鋭いピークと幅広いピークに分離でき、鋭いピークがイオン伝導に大きく寄与している運動性プロトン、幅広いピークが構造内プロトンと結論した。一方、完全水和条件下での QENS 測定では、 200°C で半値幅が細孔サイズ増加とともに増加することが観測され、水分子自体の運動性も細孔サイズにより影響を受け、モビリティが上昇していることがわかった。この高プロトン伝導性材料は、CIP 処理により実用的強度を持ったセラミクス板として得ることができる。また、相対湿度 50%までの湿度変化に対してほぼ伝導度変化が見られず、高温、低湿度環境下で用いる材料として有力であると考えられる。また、これを利用し、アルミナ表面のシランカップリング剤 (LS-3380) 処理後 2-Acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid(AMPS)、等を用いた重合により白色膜が得られる。この膜は 10^{-5} 程度のプロトン伝導性を示し、 100°C 、1 週間熱処理に耐える。

5 自己評価:

本さがけ事業に採択され、イオン伝導体に対するナノ界面制御による機能開拓について、最初の研究のきっかけとサポートを与えられたことは、私の研究人生上大きな転換となった。当初計画で考えていた、ナノチャンネル構造の品質、方向制御、イオン伝導体との複合化は、限られた系でしかまだ実現できておらず、当初目的が達成されたとはいえない。しかし、この研究において①イオン伝導体のナノ空間導入により、最適サイズを選ぶことで、界面での空間電荷を利用し、イオン伝導体の性能向上が図れること。②細孔内酸点-塩基点の導入により高いプロトン伝導性が発現し、細孔サイズの制御で伝導度が向上できること。③イオンの動きを直接観測するプローブとして高温、多核NMR拡散測定装置が開発できたこと。が収穫として上げられる。当初計画で考えていたこの構造を生かした実電池、センサへの応用については未だ道半ばであるが、さらに厳密な界面構造のナノ制御により、引き続き新しい原理にもとづいたイオン機能材料の創生を目指したいと考えている。

6 研究総括の見解:

ナノサイズで構造制御された界面を作製し、イオン伝導体と複合化することで、界面で起こる現象を積極的に制御し、新しいイオン機能の開拓を目指す挑戦的な研究である。自己組織化を用いたゾルーゲルプロセスによりサイズ制御したメソ孔アルミナが得られることがわかり、限られた系でナノチャンネル構造の品質、方向制御、イオン伝導体との複合化を実現したものの、新しいイオン機能の開拓までは達成されていない。しかし、イオンの動きを直接観測するプローブとして高温、

多核NMR拡散測定装置を開発し、イオン伝導体のナノ空間導入によってイオン伝導体の性能向上が図れること、細孔内に酸点-塩基点を導入することで高いプロトン伝導性が発現することなど今後の発展のために重要な成果を得ている。今後、厳密な界面構造のナノ制御によって新しいイオン機能材料の創生を期待したい。

7 主な論文等:

1. 「Enhanced ionic conduction observed for ordered-mesoporous alumina-ionic conductor composites」 H. Maekawa, R. Tanaka, T. Yamamura, *MRS Symposium Proceedings 756*, EE6.18.1 (2003)
2. 「Meso/macroporous inorganic oxide monoliths from polymer foams」 H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, BF. Chmelka: *Advanced Materials*, 15 (7-8): 591-596 (2003)
3. Electro-deposition of tantalum on tungsten and nickel in LiF-NaF-CaF₂ melt containing K₂TaF₇ - Electrochemical study, M. Mehmood, N. Kawaguchi, H. Maekawa, Y. Sato, T. Yamamura, M. Kawai, K. Kikuchi, *Mater. Trans.*, 44 (2): 259-267 (2003)
4. Compact coating of tantalum on tungsten prepared by molten salt electrodeposition M. Mehmood, N. Kawaguchi, H. Maekawa, Y. Sato, T. Yamamura, M. Kawai, K. Kikuchi, M. Furusaka, *Mater. Trans.*, 44 (9): 1659-1662 (2003)
5. High Temperature Proton NMR Study of Yttrium Doped Barium Cerates, H. Maekawa, Y. Ukei, K. Morota, N. Kashii, J. Kawamura, T. Yamamura, *Solid State Commun.*, 130(1-2) (2004) 73-77
6. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-LiI Composite, H. Maekawa, R. Tanaka, T. Sato, Y. Fujimaki, and T. Yamamura, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 281-285
7. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-Ionic Conductor Composites. H. Maekawa, H-Y. Shen, Y. Fujimaki and T. Yamamura, *MRS Symposium Proceedings*, 835, K3.8.1 (2005)
8. Single-crystal X-ray diffraction study of cation distribution in MgAl₂O₄-MgFe₂O₄ spinel solid solution: Nakatsuka A, Ueno H, Nakayama N, Mizota T, Maekawa H, *Phys. Chem. Minerals* 31 (2004) 278-287.

その他

1. High Proton Conductivity of Mesoporous Al₂O₃. H. Shen, H. Maekawa, Y. Fujimaki, K. Kawada, and T. Yamamura, *Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion*, Eds. B.V.R. Chowdari, H.-L. Yoo, G. M. Choi, J.-H. Lee, pp.187-193 (2004)
2. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous-Alumina-Ionic Conductor Composites. H. Maekawa, R. Tanaka, H. Shen, Y. Fujimaki, T. Yamamura, K. Shibata, M. Kawai, *Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion*, Eds. B.V.R. Chowdari, H.-L. Yoo, G. M. Choi, J.-H. Lee, pp.851-857 (2004).

3. 自作高温 NMR 装置を用いた無機ガラスおよびイオン伝導体の解析. 前川英己 固体 NMR・材料研究会報告 No.35 39-43 (2004)
4. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-LiI Composite. H. Maekawa, R. Tanaka, T. Sato, Y. Fujimaki, and T. Yamamura *Extended Abstracts of 14th Inter. Conf. on Solid State Ionics*, 134 (2003).
5. Direct Determination of the Hydrogen Concentration in Perovskite-type Proton Conductor by High Temperature ¹H NMR Measurements. H. Maekawa, K. Mitsuya, J. Kawamura and T. Yamamura, *Extended Abstracts of 14th Inter. Conf. on Solid State Ionics*, 292 (2003).
6. イオン伝導体のナノ配列制御と新規機能の発現 前川英己 Japan Nanonet Bulletin 第 24 号 (2003)

特許

多孔質アルミナ粒子およびその製造方法(特願 2004-091384) 前川英己、山村力

受賞:

2004 年 7 月 Outstanding Poster Award, “Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous-Alumina-Ionic Conductor Composites”, 9th Asian Conference on Solid State Ionics (2004 年 6 月 7 日 韓国、済州島)

講演等

1. 前川英己 「ナノメートルの孔を利用した機能性材料」 東北大学 学際科学国際高等研究センター ナノワールドの運動とその原理を探るシンポジウム(2003 年 7 月 25 日)
2. 前川英己 「自作高温 NMR 装置を用いた無機ガラスおよびイオン伝導体の解析」 第 35 回 固体 NMR・材料研究会(京都) (2004 年 5 月 11 日)
3. 前川英己 「自己組織化を利用した多孔質酸化物材料合成とイオン伝導体への応用」第 6 回 21 世紀の境界領域研究を考えるシンポジウム(札幌)(2004 年 6 月 25 日)

学会発表

1. 前川英己、田中僚、藤巻由貴、山村力 「メソ孔アルミナ透明バルク体の合成とそれを用いたナノ配列イオン伝導体」 第43回ガラスおよびフォトニクス討論会(2002 年 11 月 21 日)
2. 田中僚、前川英己、藤巻由貴、山村力 「メソ孔アルミナの微粒子化とそれを用いたナノ配列リチウムイオン伝導体の特性」 第43回ガラスおよびフォトニクス討論会(2002 年 11 月 21 日)
3. 田中僚、前川英己、藤巻由貴、佐藤隆史、山村力 「イオン伝導体—ナノチャンネル Al₂O₃ 複合体の導電特性およびサイズ依存性」 第 28 回固体イオニクス討論会(2002 年 11 月 15 日)
4. 前川英己、田中僚、藤巻由貴、山村力 「ナノチャンネルを利用した複合イオン伝導体の特性」 第 28 回固体イオニクス討論会(2002 年 11 月 15 日)
5. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Tsutomu Yamamura 「Enhanced Ionic Conduction Observed for Ordered-Mesoporous Alumina and Ionic Conductor Composites」2002 MRS Fall Meeting

- (Boston) (2002年12月3日)
6. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Yutaka Fujimaki, Tsutomu Yamamura 「Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-LiI Composites」 14th International Conference on Solid State Ionics(Monterey)(2003年6月22日)
 7. Hideki Maekawa, Kouhei Mitsuya, Junichi Kawamura, Tsutomu Yamamura 「Direct Determination of the Hydrogen Concentration in Perovskite-type Proton Conductor by High Temperature ^1H NMR Measurements」 14th International Conference on Solid State Ionics (Monterey)(2003年6月22日)
 8. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Takashi Sato, Yutaka Fujimaki, Tsutomu Yamamura 「Size Dependent Lithium Ion Conductivity Observed for Mesoporous Alumina-Ionic Conductor Composites」 PacRim5(名古屋) (2003年9月29日)
 9. 前川英己, 田中僚, 藤巻由貴, 山村力 「メソ孔アルミナ内に導入されたリチウムイオン伝導体の伝導度向上とサイズ依存性」 2003年金属学会秋期年会 (2003年10月11日)
 10. 前川英己, 沈杭燕, 藤巻由貴, 河田耕太郎, 山村力 「メソ孔アルミナ中へのヨウ化リチウムの圧入とイオン伝導度の細孔サイズ依存性」 第29回固体イオニクス討論会(2003年11月26日)
 11. 藤巻由貴, 前川英己, 田中僚, 柴田薫, 川合將義, 山村力 「中性子非弾性散乱による LiI-メソポーラス Al_2O_3 複合体の Li イオンの拡散挙動解析」第29回固体イオニクス討論会 (2003年11月26日)
 12. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Tsutomu Yamamura 「Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-Ionic Conductor Composites」2003 MRS Fall Meeting(Boston) (2003年12月3日)
 13. 前川英己, 沈杭燕, 藤巻由貴, 河田耕太郎, 山村力 「メソ孔アルミナの細孔サイズ制御と細孔内リチウムイオン伝導」第44回ガラスおよびフォトニクス討論会 (2003年11月21日)
 14. 三矢耕平, 前川英己, 河村純一, 山村力 「高温 ^1H NMR によるペロブスカイト型プロトン伝導体中の水素の定量および定性分析」第29回固体イオニクス討論会(2003年11月28日)
 15. 沈杭燕, 前川英己, 藤巻由貴, 河田耕太郎, 山村力 「メソ孔アルミナのプロトン伝導性」 2004年日本金属学会春期大会 (2004年3月30日)
 16. HangYan Shen, Hideki Maekawa, Yutaka Fujimaki, Koutaro Kawata and Tsutomu Yamamura 「High Proton Conductivity of Mesoporous Al_2O_3 」 9th Asian Conference on Solid State Ionics (2004年6月8日 韓国、済州島)
 17. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, HangYan Shen, Yutaka Fujimaki, Koutaro Kawata, Tsutomu Yamamura, Kaoru Shibata, Masayoshi Kawai 「Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous-Alumina-Ionic Conductor Composites」9th Asian Conference on Solid State Ionics (2004年6月7日 韓国、済州島)
 18. Hideki Maekawa, HangYan Shen, Yutaka Fujimaki, Kotaro Kawata and Tsutomu Yamamura 「Mesopore Size Dependence of Protonic and Lithium Ionic Conductivity of Porous Alumina」

2004 MRS Fall Meeting(Boston) (2004 年 11 月 29 日)

19. HangYan Shen, Hideki Maekawa, Yutaka Fujimaki, Koutaro Kawata and Tsutomu Yamamura
「Development of High Protonic Conductors Based on Mesoporous Al₂O₃」 第 30 回固体イオ
ニクス討論会 (2004 年 12 月 1 日)
20. 藤巻由貴、前川英己、田中僚、岩谷崇、柴田薫、川合將義、山村力「高 Li イオン伝導性 LiI
-多孔質 Al₂O₃ 複合体中の Li 拡散の細孔サイズ依存性」 第 30 回固体イオニクス討論会
(2004 年 12 月 2 日)
21. 河田耕太郎、前川英己、山村力「Y-89 NMR によるYSZ の構造解析」 第30回固体イオニ
クス討論会 (2004 年 12 月 3 日)

研究課題別評価

1 研究課題名: 単一次元鎖磁石の構造秩序性と磁性制御

2 研究者氏名: 宮坂 等

3 研究のねらい:

近未来のコンピューターデバイス、メモリーの材料として最も期待されるものが、「単分子磁石 (Single-Molecule Magnet)」や「単一次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet)」と言われるナノスケール化合物(分子)である。前者は独立な分子、後者は一本の一次元鎖を意味するが、分子一つ一つがいわゆる“磁石”として振る舞うことができれば膨大な量の情報を蓄積できるだろうし、分子レベル(ナノスケール)で磁化の大きさが画一化されれば分子独自の量子性を使った信号情報としても有用である。しかし、分子や一本の一次元磁性鎖が磁石になるのだろうか？今までの“磁石”という概念(古典的バルク磁石)を考えれば常識的に不可能である。

孤立した一次元鎖内で磁化がある方向に一義的に配列しても、三次元的なバルクの磁石にはなり得ない。しかし、強磁性的、あるいはフェリ磁性的 Ising chain は一次的に配列したスピナー軸異方性によって縛られるためにスピンの反転にエネルギー障壁が生じるため、準安定状態をもつ磁石としての性質が内在される可能性がある。これが「単一次元鎖磁石」である。1963年に R. J. Glauber の Ising 理論により磁化反転の時間依存性が理論予想されたが、実験的に化合物レベルで解明されたのはようやく今世紀に入ってからである。本研究者は2例目、ヘテロ金属一次元磁性鎖を使った強磁性 Ising-type 鎖では世界で初めての単一次元鎖磁石を見出した。本研究では、Glauber の理論を実際の強磁性単一次元鎖磁石で検証し、さらに、単一次元鎖磁石の合理的な設計を模索しつつ、それを「バルクと量子ナノの狭間」としたときの物質の次元の変遷[孤立微小分子→ナノクラスター(量子的状態)→単一次元鎖→構造部分崩壊(ガラス状態、量子？バルク?)→バルク]を構造と磁氣的秩序の観点から一群の Mn^{III} salen系金属錯体化合物を基にコントロールすることを本研究の目的とした。

4 研究成果:

単一次元鎖磁石を構築するには、三つの重要な条件を制御する必要がある。それらは、1) 一次元鎖内の個々のスピンは強磁性的、あるいはフェリ磁性的に配列する、2) 一次元鎖間の磁氣的相互作用が存在せず(もしくは、無いに等しく)、一次元鎖内の磁氣的相互作用を J 、鎖間のそれを J' としたときの J/J' 比が大きく(この条件はバルク磁石にならないことを示している)、3) 大きな一軸異方性をもつことである。一次元鎖化合物を構築するための本研究者の設計原理は、異種金属錯体からなる二つの分子ブロックを組み合わせる方法である。分子ブロックそれぞれが異なる不対電子数を持つならば強磁性、あるいはフェリ磁性的にスピナーが配列可能である。磁氣異方性は主に金属イオン由来であるため、一軸磁氣異方性の大きい分子ブロックを使用し、磁氣容易軸を一次元鎖方向に配列制御すれば単一次元鎖磁石を設計できる。そこで、配位受容性金属

錯体として Mn^{III} 四座シッフ塩基錯体 $[Mn(R\text{-saltmen})(H_2O)]^+$ ($R\text{-saltmen}^{2-} = N, N'-(1, 1, 2, 2\text{-tetramethylethylene})\text{bis}(R\text{-salicylideneimine})$)を開発した(カウンターアニオンは ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , ReO_4^-)。この化合物は固体状態で out-of-plane 型二量体構造をとりやすく、その二量体内の磁気相互作用は一般に強磁性的である。その交換積分値の大きさは二量体を形成する架橋距離に依り、Mn-O 間が $2.4 \sim 3.7 \text{ \AA}$ の範囲に渡り $J_{Mn\cdots Mn}/k_B = +2.6 \text{ K} \sim +0.15 \text{ K}$ であることを明らかにしている。さらに H_2O と架橋酸素を繋ぐ軸に Jahn-Teller 歪みが存在し、それぞれの Mn^{III} イオンはゼロ磁場分裂パラメーター $D_{Mn}/k_B = -0.5 \text{ K} \sim -3.6 \text{ K}$ を示す。この化合物が架橋方向(一次元鎖方向)に Ising 性磁気異方性を示す $S=4$ の配位受容性分子ブロックとして利用できることを見出した(H_2O 部は置換可能な配位サイト)。実際に $Mn_2(\text{saltmen})_2(ReO_4)_2$ 他 dimer の多くが $S_T = 4$ のスピン基底状態を持つ単分子磁石になることを明らかにした。一方、配位供与性分子ブロックとして bis(2-pyridyloximate) Ni^{II} 、 $[Ni(\text{pao})_2(L^1)]_2$ ($L^1 = \text{pyridine derivatives}$)、 $[Ni(\text{pao})_2(L^2)]$ ($L^2 = 2,2'$ -bipyridine, 1,10-phenanthroline)を開発した。これらの分子ブロックはオキシム基 NO が二原子架橋して磁氣的相互作用を起こすことも期待できる。

これらの分子ブロックの集積反応により、salen 系配位子、 Ni^{II} ユニットの L^1 及び L^2 、カウンターイオン (packing 効果)、そして反応条件に依存して $Mn^{III} : Ni^{II}$ 組成比が 2:1 の **Type I**: $[Mn(\text{saltmen})_2[Ni(\text{pao})_2(L^1)]_2](A)_2$ ($A^- = ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, ReO_4^-$) 及び **Type II**: $[Mn(R\text{-saltmen})_2[Ni(\text{pao})_2(L^2)]](A)_2$ ($R = 5\text{-MeO}, 5\text{-Me}, 5\text{-Cl}, 5\text{-Br}; A^- = ClO_4^-, PF_6^-$)、1:1 の **Type III**: $[Mn(R\text{-saltmen})Ni(\text{pao})_2(L^2)]A$ ($R = H, 3,5\text{-di-Cl}, 3,5\text{-di-Br}, A^- = ClO_4^-, PF_6^-$)の大きく分けて3種類の一次元金属錯体化合物群として得ることができた。

$[Mn(\text{saltmen})_2[Ni(\text{pao})_2(L^2)]](A)_2$ は NO を介した $Mn\cdots Ni$ 間が $J_{Mn-Ni}/k_B \cdot -20 \text{ K}$ の反強磁性的相互作用により $S=3$ のユニットを形成し、このユニット間が $J'/k_B \cdot +0.7 \text{ K}$ の強磁性的相互作用の強磁性 Ising-type 一次元鎖である。磁化の容易軸は Mn ユニットの Jahn-Teller 軸方向により、一次元鎖方向を向いている。一次元鎖方向に磁場をかけたときにのみ hysteresis が観測され、一次元鎖に平行な磁化容易軸を持つ一軸異方性を明確に示す。一次元鎖に対して垂直方向は磁化困難軸ということになる。困難軸に対して磁場をかけ、磁化飽和する磁場 (anisotropic field, H_a) を測定することにより、ユニットの一軸異方性パラメーター(ゼロ磁場分裂パラメーター)をおおよそ見積もることができる。Type I 及び Type II とともに $D_{eff}/k_B \approx -2.0 \sim -2.6 \text{ K}$ の範囲であると見積もることができた。これらの結果は単一次元鎖磁石を設計する要素1)~3)の全てを満足していることを示している。

6~1.8 K で 1~1500 Hz の交流磁化率周波数を変化させることにより、Debye モデルによる検証を行った結果、全ての温度領域でほぼ Debye モデルで評価できることが明らかとなった。単緩和からのズレは一次元鎖の有限長分布に関係しており、平均有限長が短いと思われる化合物に関しては実際にわずかな Debye モデルからのズレを確認した。これら磁化緩和過程が単一の緩和現象、即ち単一次元鎖磁石の緩和のみで起こっていることを証明している。低温域で、実数成分 χ' 及び虚数成分 χ'' 共に周波数依存を示し、単緩和での温度の関数としての緩和時間は Arrhenius 関数として表すことができる。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta/k_B T) \quad (1)$$

・ τ 及び・ τ' におけるそれぞれの虚数成分 τ'' のピークを Arrhenius プロットすると、Type I 及び Type II 全ての化合物について同様な値、 $\tau_0 \approx 1 \times 10^{-10}$ s、 $\tau/k_B \approx 70$ K (Type I) 及び、 $\tau_0 \approx 5 \times 10^{-10}$ s、 $\tau/k_B \approx 50$ K (Type II) が得られた。ここで τ/k_B は磁化反転のエネルギー障壁を示している。カウンターアニオン A⁻や鎖間に突き出る配位子 L を変えて鎖間の環境を変えても同様に近似した値が得られたことは、これらの化合物がスピングラスのようなランダム磁区形成(部分的に磁区を形成したバルク磁石)や複数の緩和によるものではなく、一次元鎖方向の異方性スピンの緩和による“単一次元鎖磁石”の磁気挙動そのものであることを明確にしている。

単分子磁石では、分子固有のスピン基底状態 $+m_s$ と $-m_s$ の間に一軸異方性に基づくエネルギー障壁が存在し、そのエネルギーを熱的に越える緩和と $+nm_s$ と $-n'm_s$ ($n = n'$ もしくは $n \neq n'$) 間の量子レベルのトンネル効果に基づく緩和の大きさ τ に分けて2種の緩和によって磁化が反転する。前者の熱的な緩和におけるエネルギー障壁((1)式参照)は、

$$\Delta = D_{eff} |S^2| \text{ (Integer spin)} \quad (2)$$

または

$$\Delta = D_{eff} |S^2 - 1/4| \text{ (Half integer spin)} \quad (2')$$

で与えられる。本研究で得られた強磁性単一次元鎖磁石は、 $S=3$ のユニットスピンの強磁性的に配列した擬 Ising 系であり、Glauber の Ising モデルを考慮して考えることができよう。一般に、厳密な Glauber Ising システム(厳密な一軸成分)の磁化緩和時間は、

$$\tau(T) = \tau' \exp(8JS^2/k_B T) \quad (3)$$

として与えられた。ここで τ' は個々の Ising ユニットの緩和時間である。即ち、有限な一軸異方性(有限な D)で考えられる実際の化合物では、 $\tau' = \tau_0 \exp(D_{eff} |S^2|/k_B T)$ で考えることができるだろう。よって、有限な一軸異方性を有する系として、

$$\Delta = (8J + |D_{eff}|) S^2 \quad (|D| > 4J/3) \quad (4)$$

を提案した。実際に、Type I の系について検証すると、ユニットスピンは $S=3$ であり、そのユニットスピン間の相互作用は $J/k_B \approx 0.7$ K である。単結晶による困難軸磁場印加の測定により $D_{eff}/k_B = -2.5$ K と見積もられたので、(4)式より、 $\tau/k_B = 72.9$ K である。実際に交流磁化率測定から得られた値が $\tau/k_B \approx 70$ K なので、極めて良い一致を示していることがわかる。

上記強磁性単一次元鎖磁石は、“磁気異方性ユニットが強磁性的に連結した一次元鎖”として解釈され、厳密な Ising 鎖とは異なる。そのため、磁化反転のためのエネルギー障壁はおおよそ $(8J + |D|) S^2$ として考えられることを記した。それでは、もし、強磁性的相互作用が存在しない($J=0$ K) “磁気異方性ユニット”のみにしたら $|D| S^2$ の単分子磁石として解釈できるのだろうか？

上記単一次元鎖磁石のユニットに相当する discrete な $Mn^{III}-Ni^{II}-Mn^{III}$ の三核錯体を単離することに成功した。オキシム架橋を介した $Mn^{III} \cdots Ni^{II}$ 間の相互作用は $J/k_B \approx -24$ K で、低温で $S_T=3$ のスピン基底状態を持つ。この三核錯体の磁気異方性は $D/k_B = -2.4$ K で、単一次元鎖磁石で見積

もられたユニットの D 値とほぼ一致し、この錯体が強磁性単一次元鎖磁石のユニットとして仮定できることを示している。これらの値から推測される磁化反転のエネルギー障壁は $\Delta = |D|g^2 = 21.6$ K である。実際にこの化合物は交流磁化率で周波数依存性を示し、その挙動から見積もられたエネルギー障壁値は、18 K である。ほぼ計算値と一致しており、明らかに単分子磁石として解釈できることを示している。

5 自己評価:

このさきがけ研究では2つの大きな目標を掲げた。一つは、全く新しい単一次元鎖磁石の合理的合成とその系統的な理論評価であり、二つ目は、単分子磁石から単一次元鎖磁石、そして二次元・三次元系への磁気秩序制御である。このさきがけ研究を始める直前に強磁性単一次元鎖磁石を世界で始めて発表したが、3年間の間に6種50化合物を超える単一次元鎖磁石群をみつけることができた。また、強磁性単一次元鎖磁石の磁化緩和現象を理論的に解釈する方法論を提案し、それを実際の化合物群を用いて実験的にも立証することに成功した。しかし、未だこの研究は始まったばかりであり、例えば、フェリ磁性単一次元鎖磁石、ヘテロスピン系単一次元鎖磁石、複数の相互作用からなる単一次元鎖磁石に関する理論的及び実験的立証は今後のテーマである。また、鎖間の相互作用が単一次元鎖磁石挙動に及ぼす影響に関しても結果を得ているが、系統的な研究は未だ行っていない。

本研究での結果で重要なものの一つに、「単分子磁石を強磁性的に一次元に連結すると単一次元鎖磁石になる」という結果がある。この方法を使えば、より高温での超常磁性挙動を得ることができよう。

超常磁性挙動の次元制御は、物質固有の性質と協同効果による性質を制御できるという意味で極めて興味深い。単分子磁石(超常磁性)から一次元系の単一次元鎖磁石(超常磁性)への変換は上記のように理解できるが、単分子磁石を二次元・三次元に磁氣的に連結した物質群での評価は、磁氣的相互作用の短距離秩序及び長距離秩序の発達をも含めるため、極めて難しい。しかし、本研究で数種の二次元・三次元系を検討し、単分子磁石の持つ固有の磁気異方性と分子間相互作用により超常磁性から長距離秩序磁性体への変換を実現した。しかし、最大のテーマである「量子性の制御」はさらなる研究が必要である。

本研究の今後の課題を記したい。

1. 単一次元鎖磁石における磁化緩和現象の解明(フェリ磁性系、ヘテロスピン系、異種相互作用相関係)
2. ブロッキング温度増加への方法論の確立と物質開発へのフィードバック
3. 単分子磁石の量子トンネル効果への分子間相互作用の影響と消滅
4. 単分子磁石及び単一次元鎖磁石の磁化緩和における外場応答性
5. 環状分子磁石と単一次元鎖磁石の相関(有限鎖長効果について)
6. 単分子磁石及び単一次元鎖磁石の磁気異方性を利用したデバイスの検討

これらは極めて壮大な研究テーマであり、長期的な検討が必要であろう。しかし、上記の課題は単に分子磁性や単一の物質群における興味だけでなく、幅広い物質群の「秩序と物性」という根

幹にメスを入れる一つの切り口であると思っている。

6 研究総括の見解:

異種金属錯体からなる二つの分子ブロックを組み合わせる設計原理を基に、単次元鎖磁石の合成とその系統的な理論評価を行うとともに二次元・三次元系への磁気秩序制御を目指すという挑戦的な研究である。強磁性単次元鎖磁石の磁化緩和現象を理論的に解釈する方法論を提案し、それを3年間で見出した6種50化合物を超える実際の化合物群を用いて検証することに成功した。また数種の二次元・三次元系を検討し、単分子磁石の持つ固有の磁気異方性と分子間相互作用により超常磁性から長距離秩序磁性体への変換を実現したこと、特に単分子磁石を強磁性的に一次元に連結することで単次元鎖磁石が合理的に設計できることを実験と理論の両面で示し、物質固有の性質と協同効果による性質の制御ができることを明らかにしたことは画期的な成果といえる。鎖間の相互作用の系統的研究は堵についたばかりであり、今後量子性を制御する未踏領域を拓くことを期待している。

7 主な論文等:

原著論文

1. A mixed-valence Mn_6 cluster capped by nitronyl nitroxide units
Kazuya Nakata, Hitoshi Miyasaka, Fumiyasu Iwahori, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita
Polyhedron, **2005**, in press.
2. Single-Chain Magnet $(NEt_4)[Mn_2(5-MeOsalen)_2Fe(CN)_6]$ Made of $Mn^{III}-Fe^{III}-Mn^{III}$ Trinuclear Single-Molecule Magnet with an $S_T = 9/2$ Spin Ground State
Marilena Ferbinteanu, Hitoshi Miyasaka, Wolfgang Wernsdorfer, Kazuya Nakata, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Claude Coulon, and Rodolphe Clérac
J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 3090-3099.
3. $[Mn^{III}_2(5-Rsaltmen)_2Ni^{II}(pao)_2(L)]^{2+}$: An $S_T = 3$ Building-Block for Single-Chain Magnet that Behaves as a Single-Molecule Magnet
Hitoshi Miyasaka, Tomohiro Nezu, Kunihisa Sugimoto, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac
Chem. -Eur. J., **2005**, 11, 1592-1602.
4. Linear $Ni^{II}-Mn^{III}_2-Ni^{II}$ Tetramers: Oligomeric Species of the $Mn^{III}_2Ni^{II}$ Single-Chain Magnets
Hitoshi Miyasaka, Tomohiro Nezu, Kunihisa Sugimoto, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac

Inorg. Chem., **2004**, 43, 5486–5488.

5. Pressure effects on single chain magnets
M. Mito, N. Shindo, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, C. Coulon
J. Mag. Mag. Mate., **2004**, 272–276, 1118–1119.
6. Dimeric Manganese(III) Tetradentate Schiff–Base Complex as a Single–Molecule Magnet
Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clérac, Wolfgang Wernsdorfer, Lollita Lecren, Claire Bonhomme, Ken–ichi Sugiura and Masahiro Yamashita
Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, 43, 2801–2805.
7. Glauber dynamics in a single–chain magnet: From theory to real systems
Claude Coulon, Rodolphe Clérac, Lollita Lecren, Wolfgang Wernsdorfer, and Hitoshi Miyasaka
Phys. Rev. B, **2004**, 69, 132408–1–132408–4.
8. Racemic nickel(II) pyridine–2–aldoximate complexes capped by 2,2′–bipyridine and 1,10–phenanthroline: syntheses, structures and magnetic properties
Hitoshi Miyasaka, Sachie Furukawa, Sayaka Yanagida, Ken–ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita
Inorg. Chimi. Acta, **2004**, 357, 1619–1626.
9. A Three–Dimensional Ferrimagnet Composed of Mixed–Valence Mn^{IV} Clusters Linked by an [Mn[N(CN)₂]₆]^{4–} Unit
Hitoshi Miyasaka, Kazuya Nakata, Ken–ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac
Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, 43, 707–711.
10. [Mn₂(saltmen)₂Ni(pao)₂(L)₂](A)₂ with L = pyridine, 4–picoline, 4–*t*–butylpyridine, *N*–methylimidazole and A = ClO₄[–], BF₄[–], PF₆[–], ReO₄[–]: A Family of “Single–Chain Magnet”
Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clérac, Kaori Mizushima, Ken–ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Wolfgang Wernsdorfer, and Claude Coulon
Inorg. Chem., **2003**, 42, 8203–8213.
11. Heterometallic Hexanuclear Cluster with an *S* = 8 Spin Ground State: Mn^{II}{Mn^{II}(hfac)₂}[Ni^{II}(pao)₃]₂ (hfac[–] = Hexafluoroacetylacetonate, pao[–] = Pyridine–2–aldoximate)
Hitoshi Miyasaka, Tomohiro Nezu, Fumiyasu Iwahori, Sachie Furukawa, Kunihisa Sugimoto, Rodolphe Clérac, Ken–ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita
Inorg. Chem., **2003**, 42, 4501–4503.
12. Structure and Magnetic Properties of the Two–Dimensional Ferrimagnet, (NEt₄)₂[[Mn(salen)]₂Fe(CN)₆]: Investigation of Magnetic Anisotropy on a Single Crystal
Hitoshi Miyasaka, Hidenori Ieda, Naohide Matsumoto, Ken–ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita

- Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3509–3515.
13. A series of Ni(II) pyridyloximate (pao⁻) compounds [Ni(pao)₂(L)₂] (L = unidentate ligand): as a coordination donor building block in the assembly with Mn(III) salen analogues
Hitoshi Miyasaka, Kaori Mizushima, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita
Synth. Metals, **2003**, *137*, 1245–1246.
 14. Evidence for «Single Chain Magnet» Behavior in a Heterometallic Mn^{III}-Ni^{II} Chain
Rodolphe Clérac, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, and Claude Coulon
J. Am. Chem. Soc., **2002**, *124*, 12837–12844.
 15. Magnetic/Conducting Hybrid Compound Composed of 1-D Chain [Mn_{II}²Cl₅(EtOH)]^{-∞} and BEDT-TTF Stacking Layer
Hitoshi Miyasaka, Yuko Yoshino, Tomohiko Ishii, Ryo Kanehama, Toshio Manabe, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Nishikawa, and Isao Ikemoto
J. Solid State Chem., **2002**, *168*, 418–426.
 16. Reactions of Mn(III) Quadridentate Schiff Base Compounds with TCNQ Anion to Form Unusual TCNQ Derivatives by Alcoholysis
Hitoshi Miyasaka, Kunihisa Sugimoto, Ken-Ichi Sugiura, Tomohiko Ishii, and Masahiro Yamashita
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **2002**, *379*, 197–204.
 17. Out-of-plane Dimer Structures and Magnetic Properties of Mn(III) Quadridentate Schiff Base Compounds with *N,N'*-(1, 1, 2, 2-Tetramethylethylene)bis(5-chlorosalicylideneiminato)
Hitoshi Miyasaka, Kaori Mizushima, Sachie Fukawa, Tomohiko Ishii, Ken-Ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **2002**, *379*, 171–178.
 18. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of the Antiferromagnetic Hexamanganese Cluster [Mn₆(^μ₄-O)₂(O₂CC₆H₄)₁₀(HO₂CCH₃)₄](C₇H₈)
Kazuya Nakata, Hitoshi Miyasaka, Tomohiko Ishii, Masahiro Yamashita, and Kunio Awaga
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **2002**, *379*, 211–216.
 19. Construction of a One-Dimensional Chain Composed of Mn₆ Clusters and 4,4'-Bipyridine Linkers: The First Step for Creation of “Nano-Dots-Wires”
Kazuya Nakata, Hitoshi Miyasaka, Kunihisa Sugimoto, Tomohiko Ishii, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita
Chem. Lett., **2002**, *7*, 658–659.
 20. Out-of-Plane Dimers of Mn(III) Quadridentate Schiff-Base Complexes with Saltmen²⁻ and Naphtmen²⁻ Ligands : Structure Analysis and Ferromagnetic Exchange
Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clérac, Tomohiko Ishii, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, and Masahiro Yamashita

総説・紀要等

21. 単分子量子磁石の分子間相互作用がおもしろい？—量子トンネル効果のチューニング
中田一弥、宮坂 等、山下正廣
化学, **2004**, 59, 68–69.
22. ナノワイヤー分子磁石(Ⅱ部2章)
宮坂 等、山下正廣
集積型金属錯体の科学 物質機能の多様性を求めて(大川尚士・伊藤 翼編)化学同人,
2003.
23. 一本の一次元金属錯体が磁石の性質を示す ナノワイヤー単分子磁石ができた—室温単
分子磁石を目指して—
宮坂 等、山下正廣
化学, **2002**, 57, 12–16.

新聞・雑誌紹介

24. *C&EN*, 29, December 13, **2004**.
SINGLE-MOLECULE MAGNETS EVOLVE
Transition-metal clusters are ideal systems to explore nanoscale magnetism and quantum effects <Science & Technology>
25. *Japan NanoNet Bulletin*, 第2号, 1, **2003**.
26. 化学工業日報, 4月21日, **2003**.
27. 日経 先端技術, 34, 3月24日, **2003**.

主な口頭発表及び招待講演

28. 集積型金属錯体研究会 2002年1月
「量子ナノワイヤー“単一次元鎖磁石”の証明と合理的設計」
29. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2002)(上海) 2002年6月29–7月5日
「“Single Chain Magnets” of Mn(III) Salen Analogues and Ni(II) Oximate Complexes」
30. XXXVth International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2002)(ドイツ・ハイデルベルク) 2002年7月21–26日
「Magnetism of Low-dimensional Assemblies with Mn(III) Salen Analogues as Building Components」
31. 錯体化学若手の会夏の学校(湯布院) 2002年8月7–9日
「新しい機能性金属錯体の創製—磁性体と伝導体構築への分子設計—」(招待講演)
32. 第52回錯体化学討論会(東京) 2002年9月30–10月2日 シンポジウム

- 「ナノワイヤー単分子磁石」(シンポジウム代表者)
33. 21世紀COE 京都大学化学連携研究教育拠点講演会 新しいサイエンスを産むナノ金属錯体の化学(京都) 2003年3月1日
「ナノワイヤー分子磁石の創製」(招待講演)
34. 第83回春季年会(東京、早稲田) 2003年3月18-21日
「Mn-Ni 単次元鎖磁石の設計と磁性制御」
35. International Symposium Nano-Science of Advanced Metal Complexes(岡崎、分子研) 2003年3月22-24日
「Design of Mn(III)-Ni(II) Single-Chain Magnets by Controlling of Interchain Interaction」(招待講演)
36. 日本物理学会 2003年秋季大会(岡山) 2003年9月20-23日
「強磁性単次元鎖磁石の設計と磁気構造評価」
37. 第53回錯体化学討論会(山形) 2003年9月24-26日
「強磁性単次元鎖磁石の設計と磁気挙動」
38. The Eighth Eurasia Conference on Chemical Sciences(Hanoi, Vietnam) 2003年10月20-23日
「Design of Mn(III)-Ni(II) Single-Chain Magnets」(招待講演)
39. 第2回ナノテクノロジー総合シンポジウム(JAPAN NANO 2004)(東京) 2004年3月15-17日
「ナノワイヤー分子量子磁石の開発」
40. 第84回春季年会(西宮) 2004年3月26-29日
「金属錯体集積によるナノワイヤー分子量子磁石の開発と展開」(2003年日本化学会進歩賞受賞講演)
41. 日本物理学会 2004年春季大会(福岡) 2003年3月27-30日
「強磁性単次元鎖磁石の磁気緩和挙動」
42. 15th Summer School on Coordination Chemistry(Poland, Szklarska Poreba) 2004年6月6-12日
「Design of New Magnetic Materials: Single-Molecule Magnets, Single-Chain Magnets, and Networks of SMMs」(Plenary Lecture)
43. XXXVI International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2004)(Merida, Mexico) 2004年7月18-23日
「Variation from Single-Molecule Magnet to Classical Magnet Observed in Multi-Dimensional Network Connecting Mn₄ Clusters」
44. 日本物理学会 2004年秋季大会(青森) 2004年9月12-15日
「単次元鎖磁石とその磁化緩和挙動」(招待講演)
45. 日本物理学会 2004年秋季大会(青森) 2004年9月12-15日
「Mn(III)-radical 単次元鎖における単次元鎖磁石挙動」

46. 第 54 回錯体化学討論会(熊本) 2004 年 9 月 24-26 日 シンポジウム
「新しい手法・特異反応場での錯体化学」(シンポジウム代表者)
47. Pre-Conference of ICMM -Perspectives on Single-Molecule Magnets and Single-Chain Magnets-(筑波) 2004 年 10 月 4 日
「Variation from Single-Molecule Magnet to Classical Magnet Observed in Multi-Dimensional Networks Based on Mn₄ Clusters」(研究会主催者)
48. International Conference on Molecule-based Magnets 2004 (ICMM2004)(筑波) 2004 年 10 月 5-8 日
「Ferromagnetic Single-Chain Magnets: From Ising Units to SCMs」(招待講演)

受賞

- 日本化学会進歩賞
「金属錯体集積によるナノワイヤー分子量子磁石の開発と展開」2004 年 3 月

研究課題別評価

1 研究課題名:ホウ素系ネットワーク物質における物性制御

2 研究者氏名: 森 孝雄

3 研究のねらい:

本研究は、構造的な秩序性が物性に密接に関わるネットワーク物質(クラスター化合物、および、2次元的なネット構造を含む層状・層間化合物)において、今まで盛んに研究され周期律表では隣の炭素と対照的に、ネットワークを形成するのに物性などが十分開発されていないホウ素系ネットワーク物質に着目し、その特色を活かして新しい切り口で新機能性材料の開発を目指すものである。

ホウ素クラスターが構造的な秩序を形成している中に金属原子を組み込み、磁気的および光学的な特性を与えるような新規なクラスター化合物の合成と物性制御を行う。具体的な出発点の一つとしては、以前 B_{12} ホウ素正二十面体クラスターを含む化合物 TbB_{50} において多ホウ化物における初めての磁気転移を発見したが、希薄な局在f電子絶縁体系としては不思議な振る舞いであり、この新しい現象の解明と発展を進める。一方で、ホウ素を含む2次元的なネット状化合物においては、特に面内に多彩な自由度を持つホウ素と炭素の混合面から成る[B/C]層状化合物に注目して研究を進める。最近ホウ素と炭素の混合[B/C]面を持つ初めてのグラファイト層間化合物 GIC を見出したが、[B/C]化合物の超伝導発現に着目して停滞した感のある MgB_2 研究にも新展開をもたらす。

4 研究成果:

4-1 クラスターホウ素化合物の磁性

ホウ化物の磁性研究においてはこれまで金属の REB_4 や REB_6 等の低ホウ化物金属についての研究が精力的に行われて興味深い結果が得られて来たけれども、本研究はそれとは異なったホウ化物の非金属(半導体)域の化合物群:ホウ素 B_{12} 正二十面体クラスター化合物に着目し、磁性の新しい可能性を見出していった。本さきがけ研究のシーズとなったのは以前 TbB_{50} という B_{12} 正二十面体クラスターを含む化合物において多ホウ化物における初めての磁気転移を発見したことであるが、次のように解明・発展させて行った。

4-1-1 少量の第3元素(C, Si, N)添加による多彩な化合物と磁性の出現

4-1-1-1 炭素・窒素(C, N)の少量添加:

少量の炭素と窒素を添加することで、それまでと構造の全く異なる相 $REB_{17}CN$ 等が出現した。希土類と B_6 正八面体の相が、 B_{12} 正二十面体とC-B-C鎖で隔たれたような構造であるが、スピングラス的な振る舞いが観測された。特徴的な物性として例えば、isothermal remanent magnetization の時間緩和:

$$I_m = I_0 \exp[-C(\cdot t)^{-(1-n)} / (1-n)]$$

や「待ち時間」依存性の存在などが挙げられる。これはホウ素クラスター骨子中での初めてのスピングラス的な挙動の発見で、学問的な意義も大きい。この系でスピングラス状態が実現する特異性について、「乱れ」と「フラストレーション」の2つの要素が絡み合った結果と示唆できることを示し、興味深い。

しかも重要なことに、下記の研究によりこの系が **2次元の磁性** であることが明らかになった。

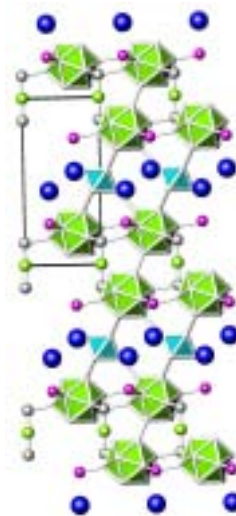


Fig. 1 Structure of $REB_{17}CN$

Dynamical 磁性の解明:

交流磁化率の測定を行い、大きな周波数依存性が観測された。データの解析において、通常の3次元動的な Dynamical Scaling の理論では説明することができなかった。しかし、詳細な Cole-Cole analysis を通して、緩和関数の分布が求められ(下左図)、その温度依存性が、generalized Arrhenius 則で表すことができた(下右図)。

$$\ln(\chi''/\chi_0) \propto T^{-(1+\alpha)} \quad \tau_0 = 5.3 \times 10^{-6} \text{ s}, \quad 1+\alpha = 2.5$$

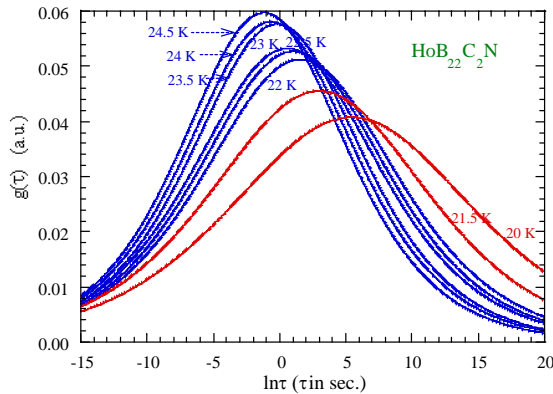


Fig. 2 Relaxation time distribution of HoB₂₂C₂N dependence of τ_c

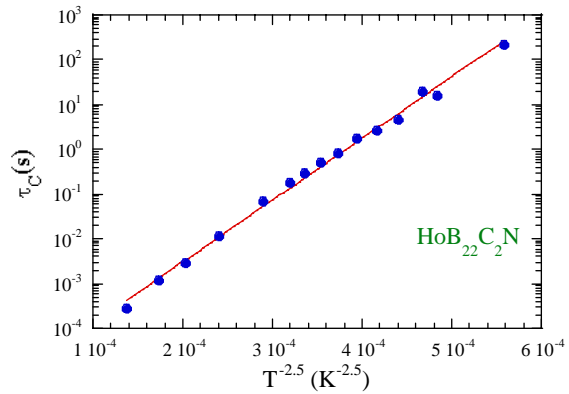


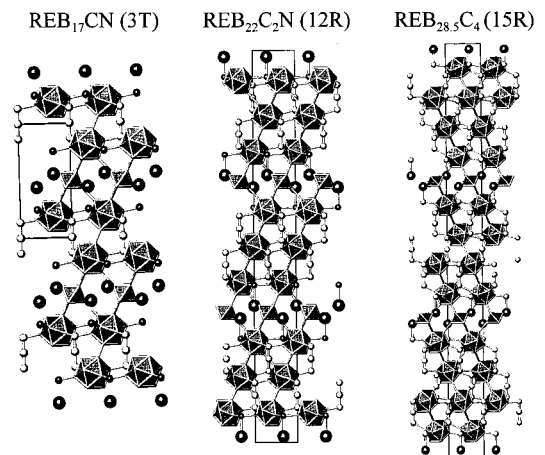
Fig. 3 Temperature

この系が(やはり周波数依存性の大きい) super paramagnetic な系ではなく、実は**新規な 2 次元スピングラス系**と示唆されることが明らかになった。

ホモログス相の創製:

また、一連のホモログス相 REB₁₇CN、REB₂₂C₂N、REB_{28.5}C₄ を合成し調べた結果、これらの系でもスピングラス的な挙動が観測され、解析により、やはり一連の系の**物性が 2 次元希土類面内で制御されている**ことが示唆された。

Fig. 4 Structure of RE-B-C(N) homologous phases



以上の結果より、これらの系の **2 次元磁性** が解明されたけれども、実質的に dilute された希土類原子の 3 角格子の磁性と見なせる。

希土類原子の配置だけを表したものであるけれども、距離の差に関わらず、 $J_2 > J_1$ が示唆される。これは **B₁₂ 正二十面体が磁氣的相互作用を介す** 描像に合致する。



Fig. 5 Configuration of RE atoms

4-1-1-2 ケイ素(Si)の少量添加: 多ホウ化物における初めての 3 次元長距離秩序の出現

B₁₂ 正二十面体化合物 GdB₁₈Si₅ の単結晶の低温磁性が調べられた。GdB₁₈Si₅ は菱面体晶系構造(space group R-3m) a=b= 10.07 Å, c = 16.45 Å で、右図のような構造を取る。

低温で反強磁性転移が観測され、スピンの a-b 面内に整列していることが示唆された。

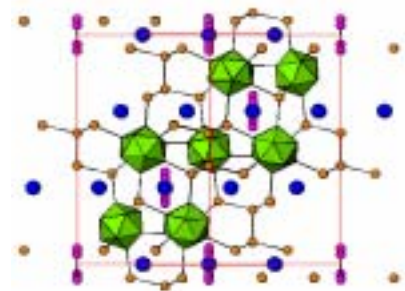


Fig. 6 Structure of GdB₁₈Si₅

比熱測定により、 T_N 近傍で γ -型のピークが観測され、この反強磁性転移が **3次元長距離秩序** のものであることが示唆された。

4-1-2 磁性 B_{12} 正二十面体化合物の Prototypical な TbB_{50} 系において新たに解明 : 1次元性!

4-1-2-1 磁気構造の解明:

詳細な磁気構造を探る強力な手段の一つとして中性子散乱が用いられる。これほど極めて boron-rich (ホウ素は ^{10}B が非常に大きな中性子散乱断面積を持つ) な化合物の中性子回折実験はこれまで行われたことがなく、99.96+% 同位体純度の ^{11}B 原材料から出発しても、中性子は通らず、合成を工夫して、 TbB_{50} 系 $Tb^{11}B_{44}Si_2$ 試料の測定に成功した。その結果、右図のような中性子回折パターン(上: 4Kにおけるパターン、下: 4Kのパターンから 300K ののを差し引いたもの)を得ることが出来、 B_{20} 不純物ピークの推移以外に、磁気ピークの出現は観測されず、 TbB_{50} 系化合物における磁気転移が短距離性のものであることが示唆された。この結果は、 TbB_{50} 系化合物の構造の一次元的側面から由来すると考えられ、カップリングが希土類擬一次元鎖上で行われている描像と合致するものである。

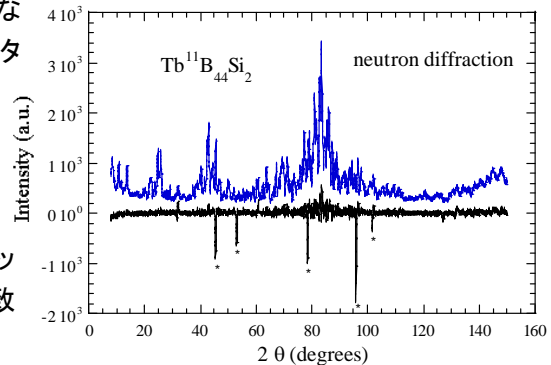


Fig. 7 Neutron diffraction of $Tb^{11}B_{44}Si_2$

4-1-2-2 ドーピング効果:

そもそも多ホウ化物で初めて磁気転移が発見された TbB_{50} 系化合物 $TbB_{44}Si_2$ について、相互作用のメカニズムをより理解するためにドーピング効果を調べた。 $TbB_{44}Si_2$ のテルビウムサイトに非磁性のルテシウムを置換した。そして重要な結果として、 $TbB_{44}Si_2$ は 14.5 K 近傍で反強磁性的な転移を起こし、磁化曲線において対応するメタ磁性的な転移が観測されるけれども、右図のように $(Tb,Lu)B_{44}Si_2$ は **非磁性ドーピング量にかかわらず、臨界磁場 H_c の値が変化しない**ということが分かった。他の結果と合わせて、 TbB_{50} 系化合物の転移が実は

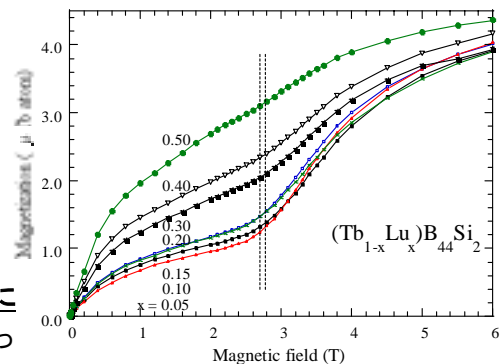


Fig. 8

Magnetization of $(Tb,Lu)B_{44}Si_2$

dimeric な性質を持ったものであることが示唆された。つまり、**1次元的な転移**であり、**c 軸上の1次元鎖の隣同士のスピンの B_{12} 正二十面体に沿って強固に短距離の磁氣的結合している**ことが分かった。一方で、試行したドーピング量に対して glassiness も発現せず、(構造はもちろん異なるけれども) $REB_{22}C_2N$ の一連の系では多ホウ化物における「乱れ」だけでなく、磁気相互作用の「フラストレーション」も介在していた特異性によって、スピングラス状態が出現したことを改めて支持する結果である。ドーピングによる「乱れ」の導入がこの系の特徴的な伝導機構に及ぼす影響も系統的に調べ、初めて一種の定量化に成功した。

B_{12} 正二十面体化合物の磁性

まとめ: 当研究の大きな成果として、このような希薄なf電子絶縁体系としては期待されていなかったような強い磁気カップリングを見出し、「 B_{12} 正二十面体化合物の磁性」というそれまで存在しなかった新たな分野を開拓している。実に多彩な磁性: TbB_{50} 系化合物の dimeric な 1次元的な転移、一連のホモロガスな $REB_{17}CN$, $REB_{22}C_2N$ 、 $REB_{28.5}C_4$ における 2次元スピングラス的な振る舞い、 $GdB_{18}Si_5$ の 3次元的な長距離秩序転移が見出された。そして、 B_{12} 正二十面体が、磁気媒体の新しい担い手たること、つまり、ホウ素クラスターが化合物に新機能を与えていると示唆されることも明らかになった。

4-2 B₁₂クラスター化合物の熱電物性

ホウ素クラスター化合物は一般的に熱伝導率が低く、また、さきがけ研究で研究している希土類 B₁₂ クラスター化合物は絶縁体/半導体的であり、高温において優れた安定性を持っているので、高温の熱電材料としての可能性に注目した。具体的には、これらの化合物は高い融点(2200 K 以上)を有し、化学的にも極めて安定である(例えば、硝酸や硫酸に入れても劣化しない)。REB₄₄Si₂ について浮遊帯域成長法により単結晶を育成し調べた結果、1000 K を超える温度においてもゼーベック係数が 200 $\mu\text{V}/\text{K}$ を超える値を有することが明らかになった。また、室温の熱伝導率は、ErB₄₄Si₂ について、 $\sim 0.027 \text{ W}/\text{cmK}$ という低い値を取ることが分かった。figure of merit ZT については、1000 K で 0.02 という値が見積もられた。なお、figure of merit は更に高温に向けて急激な立ち上がりを示しており、今後の研究に有望な系であることが示唆された。

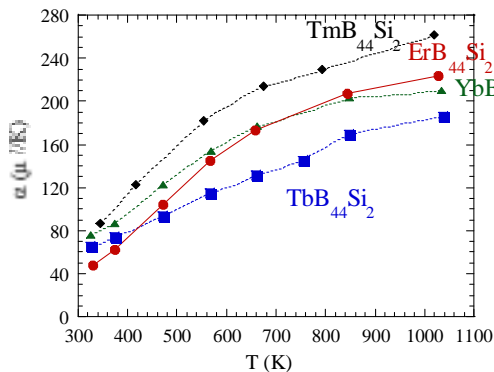


Fig. 10 Estimation of figure of merit of ErB₄₄Si₂

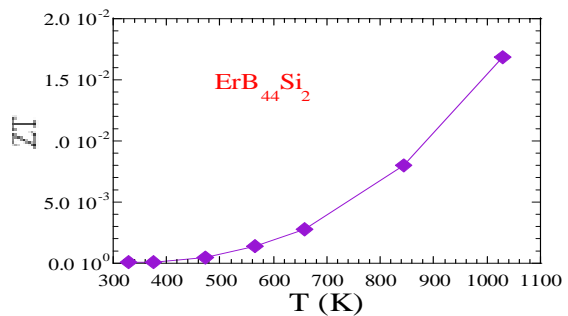


Fig.9 Thermopower of REB₄₄Si₂

4-3 Nature 誌等で報告されたホウ化物の高温強磁性の検証

ホウ素化合物の磁性の他の話題として、CaB₆に La をドーピングすることで、全て非磁性元素であるにもかかわらず高温での強磁性が発現することが Nature に以前報告され世界中で大変注目を集めていた。当初からこの現象に疑問を感じ、intrinsic であるかどうか調べるために戦略を立て研究を進めた。

良質な Ca_{1-x}La_xB₆結晶を育成し、磁化を調べた結果、図の黒線のような磁化曲線が得られ、確かに La を 0.51%や 1.5%ドーピングした CaB₆において以前の報告と同様な強磁性を観測した。しかし、驚くべきことに、これらの結晶を軽く塩酸洗いすることで、(La のドーピングの状態はもちろん変わらないけれども)図のように強磁性が全く消えてしまうことを発見した。そして、以前の一連の報告では欠落していたけれども、不純物の厳密な評価を行った結果、La ドーピングした試料のみについて、塩酸洗いする前は Fe を例えば 0.010 wt%程度含み、洗った後それが強磁性と共に 0.001 wt%未満に消えてい

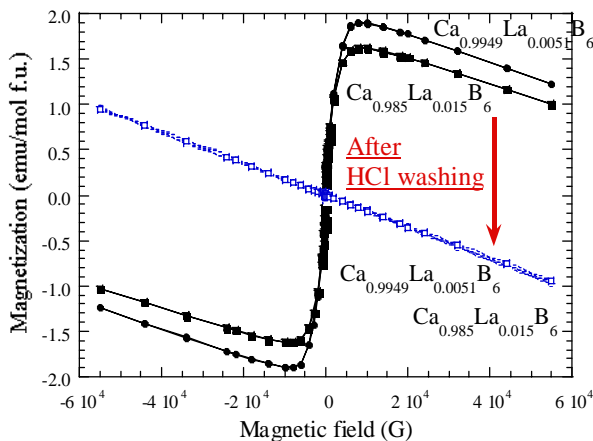


Fig. 11 Magnetization of "ferromagnetic" La doped CaB₆ single crystals after washing with HCl

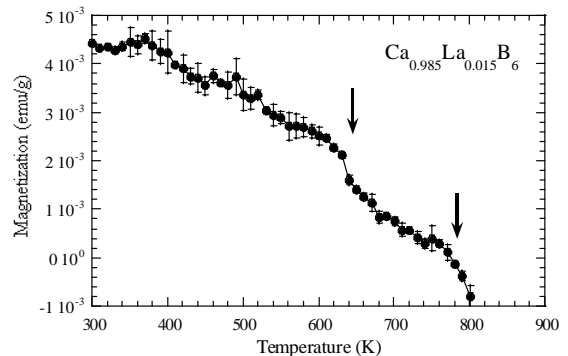


Fig. 12 High temperature dependence of the spurious magnetism

ることを明らかにした。

つまり、報告されていた現象が実は磁性不純物に起因していると示唆されることを見出した。処理前の 0.010wt% はたいした大きさには感じないかもしれないけれども、実はこうした強磁性を出すには十分な Fe の量である。メカニズムとしては、フラックス除去時に電気分解的な反応によって Fe 不純物が凝集して結晶表面に‘メッキ’される描像で説明出来た。これは、大変重要な結果として、**何故ドーピングされている試料においてドーピングされていないものに比べて強磁性を観測する傾向があるのか、non-intrinsic な理由**での説明を与える。つまり、ドーピングされて抵抗が低くなっている試料でより不純物メッキ反応が進み、非本質的な強磁性が観測されてしまうわけである。

そしてこの不純物(鉄)に依存した磁性が、バルク鉄と転移点のシフトを示すことを明らかにした。つまり不純物の表面上での環境によるもので、Nature で主張していた本質性の証明では全くないことを明らかにした。

4-4 ホウ素系 2 次元ネット状化合物:[B/C]化合物

本さきがけ研究のこの研究側面は、以前に[B/C]化合物において初めてのホウ素と炭素の混合面を持つ**新種**の[B/C]GIC(グラファイト層間化合物)を見出した成果がり、2 次元ネット状の[B/C]化合物に着目して、研究を進めた。

4-4-1 報告されていた[B/C]化合物 CaB_2C_2 における高温強磁性の検証

一方で、先ほど取り上げた CaB_6 に La をドーピングすることで高温での強磁性が発現するという Nature の報告に関連して、 CaB_6 とのバンド構造の類似性から CaB_2C_2 も強磁性を示すことがバンド計算より予想され、実験でも強磁性が報告された。

[B/C]化合物でもある CaB_2C_2 について、開発した Ta 封入容器内での合成法より**純良な試料の合成に成功した**。また、こういう弱い磁性の研究全般において大変重要である(そして以前の一連の報告では欠落している)不純物の characterization を行い、Fe が 0.001wt% 未満であることを確認した。前の報告では弱い強磁性が報告されていたが、 CaB_2C_2 の磁性が実際には反磁性であることを明らかにした。

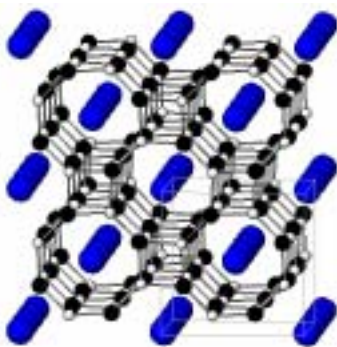


Fig. 13 Structure of CaB_2C_2 .

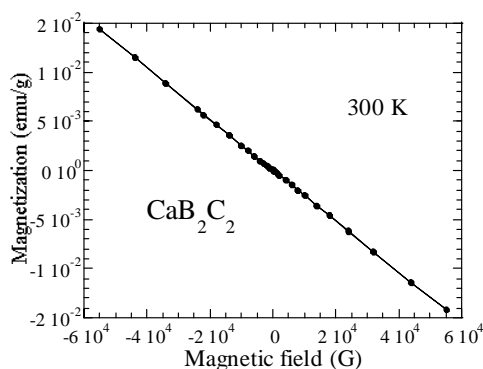


Fig. 14 Magnetization of high quality CaB_2C_2 .

4-4-2 [B/C] MgB_2C_2 系化合物における超伝導探索

MgB_2 における $T_c = 39$ K の超伝導が報告され、大変注目を集めて来た。これまで MgB_2 自身に手を加えて超伝導転移温度を上げようとドーピングなど様々な研究がされたが、際立った成功はまだ得られていない。

本さきがけ研究では開発したタンタル容器を用いた封入法の合成法を用いて、視点を変えて、 MgB_2 を母体とせず、バンド構造に類似性を持つ関連2次元[B/C]層状物質の MgB_2C_2 に着目した。 MgB_2C_2 は単体では超伝導を示さないが、理論計算より、 E_F 近傍に MgB_2 における π -A に沿って分散の小さい 2 次元の π -バンド (E_F 直上にホール面を形成) と類似のバンド (T - γ) を持ち、ホールドーピングにより、同様の高温超伝導発現が期待される。 MgB_2C_2 試料の合成は、タンタル容器下“closed environment”の合成法を用い、ホールドーピングは

アルカリ金属 (Na, Li) の置換ドーピングや [B/C] 層への B ドーピングにより試みられた。その結果、**高温超伝導探索における MgB_2C_2 のホールドーピングにおいて $(\text{Mg, Li})\text{B}_2\text{C}_2$ が有望な系であると示すことができた。** 半導体から金属までの転移を引き起こすことが示唆された。

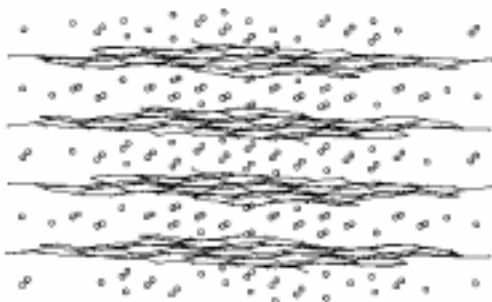


Fig. 15 Structure of MgB_2C_2

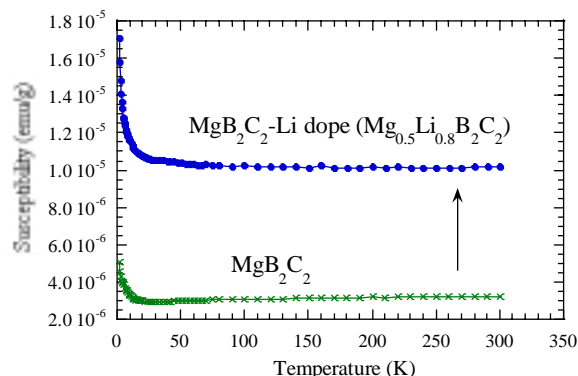


Fig. 16 Susceptibility of $(\text{Mg, Li})\text{B}_2\text{C}_2$.

まとめ

本さがけ研究はホウ素ネットワーク物質の特色を活かし、新しい着想で新機能性材料の開発を目指した研究である。ホウ素クラスター化合物と [B/C] 2 次元ネット状化合物に関して研究を進めた。その結果、最も目覚ましい成果としては、本来磁性が期待されていなかったような希薄な局在 f 電子絶縁体系である B_{12} 正二十面体化合物において、多彩な磁性: 3 次元長距離秩序、2 次元的なスピングラス系、1 次元的な dimer 転移等を見出すことに成功した。これらの磁性において、 B_{12} 正二十面体ホウ素クラスターが磁気相互作用の新しい媒介体として作用していることが示され、興味深い。

また、ホウ素クラスター骨子の“強さ”を活かし、高温の熱伝材料としての新たな可能性も見出した。そして、世界中で大変注目されていたホウ素化合物における高温強磁性現象の謎を解明する強い証拠も示すことができた。

5 自己評価:

まず始めに、ホウ化物の磁性研究においてはこれまで金属の REB_4 や REB_6 等の低ホウ化物金属についての研究が精力的に行われて興味深い結果が得られて来たけれども、本研究はそれとは異なったホウ化物の非金属(半導体)域の化合物群: ホウ素 B_{12} 正二十面体クラスター化合物に着目し、磁性の新しい可能性を見出していった。さがけ研究のシーズとなった TbB_{50} における多ホウ化物での初めての磁気転移の発見から出発し、第 3 種原子添加の手法やドーピング手法を活用して、希薄な局在 f 電子絶縁体/半導体系では期待されないような比較的高い温度(強いカップリング)で実に多彩な磁性を発見したことは評価できている。3 次元長距離秩序、2 次元的なスピングラス系、1 次元的な dimer 転移という一連の磁性を見出したことは予想を上回る成果であった。

当初は希土類金属に代わり、遷移金属の B_{12} 正二十面体化合物の創製を行い新規な磁性を見出そうとすることも考えていたけれども、前述の第 3 種原子添加などをした希土類ホウ化物系での予想を上回る新規磁性の発現の解析と解明に多くの研究時間を費やしたため、今後の課題になった。本さがけ研究を通して B_{12} 正二十面体が磁気的カップリングを介することが強く示唆され、構造の骨子構成要素であるホウ素クラスターが化合物に機能を与えるという新しい役割がはっきりして来たのは重要な成果である。今後の展望と研究課題としては、本さがけ研究の成果を発展させて、キャリアドーピングなどを通して、スピントロニクスへの応用可能性を探って行きたい。また、ホウ素という磁気的相互作用の新媒介体を見出したわけであるけれども、詳細なメカニズムの今後の理論的解明が更に極めて大きな波及効果を与えることも期待される。

一方で、磁気的性質の開発に加え、ホウ素クラスター骨子の中に挿入した Er 原子からの近赤外の発光を実現することも当初研究目標の一つとしていたけれども、他の研究の有望な進展のために後回しになった。例えば、現代社会におけるエネルギーの有効利用という大きなニーズに答えるために、新たな方向として、

希土類ホウ素クラスター化合物の極めて低熱伝導率や高温での安定性に着目し、高温の熱電的性質の開発を本さがけ研究で始めた。今後の開発のための確かな手がかりを得たのは重要な成果と思う。

ホウ素の2次元ネット状化合物における高温超伝導探索の研究においては、超伝導発現に至らなかったけれども、新しい母体として、 MgB_2C_2 をホールドーピングした $(\text{Mg,Li})\text{B}_2\text{C}_2$ が有望な系であると示すことができ、今後研究を進めたい。

また、派生した成果として、ホウ素化合物の新規な磁性を開拓している関係から、Nature や Science において報告されたホウ素系化合物における高温強磁性現象に対して世界に先駆けて決定的な検証を行って非本質性を明確に示したことも大きなインパクトがあったと考えられ、当初予測してなかった重要な研究成果である。

6 研究総括の見解:

炭素系に比べ、ネットワーク物質としてまだ構造や物性があまり研究されていないホウ素系に着目し、秩序構造中に金属原子を組み込み、磁気的および光学的特性を持つ新規なクラスター化合物の合成と物性を調べ新規機能性材料の開発を目指す意欲的な研究である。これまでに発見した B_{12} ホウ素正二十面体クラスターを含む化合物にドーピングを行い、様々な磁性を見出し、それらの発現機構を解明している。 HoB_{17}CN など一連のホモロガス化合物の磁気転移現では乱れとフラストレーションの2つの要素が絡み合いホウ素クラスターが磁気相互作用の新しい媒介体として作用していることを示し、また CaB_6 の高温強磁性を反証するとともに[B/C]2次元ネット状化合物では CaB_2C_2 純粋な試料の合成に成功し、その高温強磁性も反磁性であることを明らかにするとともに MgB_2C_2 のホールドーピングから $(\text{Mg,Li})\text{B}_2\text{C}_2$ が有望な高温超伝導系であると示すなど画期的な成果を挙げている。さらに、ホウ素クラスター骨子の“強さ”を活かした高温熱伝材料、ホウ素と炭素の混合 [B/C] 面を持つ層間化合物への展開を図るなど研究の広がり注目したい。

7 主な論文など:

論文

1. T. Mori and S. Otani, “Magnetism of CaB_2C_2 ”, *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 1789 (2002).
2. T. Mori and A. Leithe-Jasper, “Spin Glass Behavior in Rhombohedral B_{12} Cluster Compounds”, *Physical Review B* **66** pp. 214419 1–6 (2002)
3. T. Mori and F. Zhang, “Low Temperature Magnetism of the Compound $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** pp. 11831–11836 (2002).
4. T. Mori, T. Tanaka, and P. Rogl, “Structure and Properties of Quaternary Actinoid Boron Carbides $\text{U}_2\text{ScB}_6\text{C}_3$, $\text{Th}_2\text{ScB}_6\text{C}_3$ ”, *Journal of Nuclear Science and Technology Suppl.* **3** (2002) 122–125.
5. T. Mori and S. Otani, “Ferromagnetism in Lanthanum Doped CaB_6 : Is it Intrinsic?”, *Solid State Communications* **123** pp. 287–290 (2002).
6. T. Mori and H. Mamiya, “Dynamical Properties of a Crystalline Rare Earth Boron Cluster Spin Glass System”, *Physical Review B* **68** pp. 214422 1–5 (2003).
7. T. Mori and A. Leithe-Jasper, “Magnetism of the Trigonal B_{12} Cluster Compound REB_{17}CN (RE=Er, Ho)”, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 7664–7666.
8. T. Mori and E. Takayama-Muromachi, “Hole Doping of MgB_2C_2 , a MgB_2 Related [B/C] Layered Compound”, *Current Applied Physics* **4** pp. 276–279 (2004).
9. T. Mori, “Irreversibility in a New Spin Glass System; Crystalline Rare Earth B_{12} Boron Cluster Compounds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** pp. 1314–1315 (2004).
10. T. Mori, F. Izumi, and Y. Ishii, “Investigation of the Magnetic Structure of a TbB_{50} -type B_{12} Cluster Compound”, *Journal of Alloys and Compounds* **374** pp. 105–107 (2004).

11. T. Mori, F. Zhang, and A. Leithe-Jasper, "Physical Properties of Layered Homologous RE-B-C(N) Compounds", *Journal of Solid State Chemistry* **177** pp. 444-448 (2004).
12. T. Mori and H. Mamiya, "AC Susceptibility of a Novel 2D Rare-Earth Boron-Cluster Spin Glass System", *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** pp. S743-S748 (2004).
13. T. Mori, "Long Range Magnetic Order in Magnetic B₁₂ Boron Cluster Compounds", *Journal of the Ceramic Society of Japan* **112** pp. S1479-S1481 (2004).
14. T. Mori, "Doping Effect in a Magnetic TbB₅₀-type B₁₂ Cluster Compound", *Journal of Applied Physics* **95** pp. 7204-7206 (2004).
15. T. Mori, "High Temperature Thermoelectric Properties of B₁₂ Icosahedral Cluster-Containing Rare Earth Boride Crystals", *Journal of Applied Physics* in press.
16. T. Mori, S. Okada, and K. Kudou, "Magnetic Properties of Thulium Aluminoboride TmAlB₄", *Journal of Applied Physics* in press.
17. T. Mori, "Magnetic Field Dependence of the Rare Earth B₁₂ Icosahedral Cluster Compound GdB₁₈Si₅" to be published in *Polyhedron*.
18. S. Otani and T. Mori, "Flux Growth and Magnetic Properties of CaB₆ Crystals", *Journal of the Physical Society of Japan* **71** 1791-1792 (2002).
19. K. Kudou, S. Okada, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, I. Higashi, K. Nakajima, P. Rogl, Y. B. Andersson, and T. Lundstrom, "Crystal growth of AlLiB₁₄ and some properties", *Japanese Journal of Applied Physics* **41** L555-L558 (2002).
20. S. Otani, Y. Xuan, Y. Yajima, and T. Mori, "Flux Growth of YB₄ Crystals and their Magnetic Properties", *Journal of Alloys and Compounds* **361** L1-L3 (2003).
21. F. Zhang, F. Xu, T. Mori, Q. Liu, and T. Tanaka, "Novel Rare Earth Borosilicide RE_{1-x}B₁₂Si_{3.3-d} (RE=Y,Gd-Lu) (0<x<0.5,d=0.3): Synthesis, Crystal Growth, Structure Analysis and Properties", *Journal of Solid State Chemistry* **170** pp. 75-81 (2003).
22. S. Otani and T. Mori, "Flux Growth of CaB₆ Crystals", *Journal of Material Science Letters* **22** 1065-1066 (2003).
23. R. Ma, Y. Bando, T. Mori and D. Golberg, "Direct Pyrolysis Method for Superconducting Crystalline MgB₂ Nanowires", *Chemistry of Materials* **15** 3194-3197 (2003).
24. C. Meegoda, M. Trenary, T. Mori and S. Otani, "Depth Profile of Iron in a CaB₆ Crystal", *Physical Review B* **67** 172410 1-3 (2003).
25. S. Okada, K. Kudou, T. Mori, T. Shishido, I. Higashi, N. Kamegashira, K. Nakajima and T. Lundstrom, "Crystal Growth of Aluminum Magnesium Borides from Al-Mg-B Ternary System Solutions and Properties of the Crystals", *Materials Science Forum* **449-452** 365-368 (2004).
26. A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, L. Bourgeois, T. Mori and Y. Michiue, "New Quaternary Carbon and Nitrogen Stabilized Polyborides: REB_{15.5}CN (RE: Sc, Y, Ho, Er, Tm, Lu), Crystal Structure and Compound Formation", *Journal of Solid State Chemistry* **177** pp. 431-438 (2004).
27. P.F. Karimov, N.A. Skorikov, E.Z. Kurmaev, L.D. Finkelstein, S. Leitch, J. MacNaughton, A. Moewes, and T. Mori, "Resonant Inelastic Soft X-ray Scattering and Electronic Structure of LiBC", *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** pp. 5137-5142 (2004).

口頭発表(筆頭のみ)

1. 森孝雄、「[B/C]層状化合物 MgB₂C₂におけるドーピング」、日本物理学会第57回年会 京都 2002年3月。
2. T. Mori, F. Zhang, and A. Leithe-Jasper, "Physical Properties of Layered Homologous RE-B-C-N Compounds", 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, St. Petersburg 2002

年 6 月.

3. T. Mori and S. Otani, "Ferromagnetism in Lanthanum Doped CaB_6 : Is it Intrinsic?", 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), Hiroshima, 2002 年 8 月.
4. 森孝雄 大谷茂樹, "CaB₆ 単結晶の磁性", 日本物理学会 2002 年秋季大会 春日井市 2002 年 9 月.
5. 森孝雄 張富洋, "ホウケイガドリニウム化合物の低温磁性", 日本物理学会 2002 年秋季大会 春日井市 2002 年 9 月.
6. Takao Mori and Andreas Leithe-Jasper, "Magnetism of the Trigonal B₁₂ Cluster Compound REB₁₇CN", 47th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa, 2002 年 11 月
7. 森孝雄、室町英治, "Hole Doping of MgB₂C₂, a MgB₂ Related [B/C] Layered Compound", AMN-1 Advanced Materials and Nanotechnology, ウェリントン, 2003 年 2 月
8. 森孝雄, 「新しいスピングラス系; 希土類 B₁₂ ホウ素クラスター化合物」, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 仙台市, 2003 年 3 月。
9. Takao Mori, "New Spin Glass Systems in Magnetic B₁₂ Cluster Compounds", American Physical Society 2003 March Meeting, Austin, 2003 年 3 月.
10. 森孝雄, "Irreversibility in New Spin Glass Systems; Crystalline Rare Earth B₁₂ Boron Cluster Compounds", International Conference on Magnetism, ローマ, 2003 年 7 月
11. 森孝雄、泉富士夫、石井慶信, 「Investigation of the Magnetic Structure of a Rare Earth B₁₂ Icosahedral Cluster Compound」, Fifth International Conference on f-Elements, Geneve, 2003 年 8 月
12. Takao Mori and Hiroaki Mamiya, "Dynamical Properties of a Novel 2D Rare-Earth Boron-Cluster Spin Glass System", Highly Frustrated Magnetism, グルノブル, 2003 年 8 月.
13. Takao Mori, Fujio Izumi, and Yoshinobu Ishii, "Neutron Diffraction of the Boron-Rich Cluster Compound Tb¹¹B₄₄Si₂", European Conference on Neutron Scattering, Montpellier, 2003 年 9 月
14. 森孝雄、間宮広明, 「2 次元層状 HoB₂₂C₂N スピングラスの動的性質」, 日本物理学会 2003 年秋の分科会, 岡山市, 2003 年 9 月
15. 森孝雄、Peter Rogl, 「新規な 5f 電子系[B/C]層状化合物の構造および物性」, 日本物理学会 2003 年秋の分科会, 岡山市, 2003 年 9 月
16. 森孝雄, 「層状 RE-B-C-N 化合物の物性」, 日本物理学会 2003 年秋の分科会, 岡山市, 2003 年 9 月
17. Takao Mori, "Long Range Magnetic Order in Boron Icosahedral Cluster Compounds", PAC-RIM5, 名古屋, 2003 年 9 月。
18. Takao Mori, "Magnetic Properties of Novel Gadolinium Higher Borides", International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 横浜, 2003 年 10 月
19. Takao Mori, "Magnetism of Boron Icosahedral Cluster Compounds", International Symposium on Clusters and Nano-Assemblies, リッチモンド, 2003 年 11 月
20. Takao Mori, "Thermoelectric Properties of Novel Boron-Rich Cluster Compounds", MRS 2003 Fall Meeting, ボストン, 2003 年 12 月
21. Takao Mori, "Boron Cluster Compounds; New Functionalities", Okazaki Conference 2003; International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials, 岡崎, 2003 年 12 月
22. Takao Mori, "Doping Effect in a Magnetic TbB₅₀-type B₁₂ Cluster Compound", Ninth Joint MMM/Intermag Meeting, アナハイム, 2004 年 1 月
23. Takao Mori, "Single Crystal Growth and Physical Properties of Ytterbium Borosilicide", Workshop on "Magnetism and superconductivity in f-electron systems", 東海村, 2004 年 2 月
24. Takao Mori, "Boron Cluster Compounds; Magnetism in Insulating Dilute f-electron Systems", IFCAM Workshop on Nanoscience/Nanoengineering, 仙台, 2004 年 3 月.
25. Takao Mori and Hiroaki Mamiya, "Dynamical Properties of a Novel Boride Spin Glass with Two-Dimensional Triangular Rare Earth Layers", American Physical Society 2004 March Meeting, モントリ

オール、2004年3月。

26. Takao Mori, "Higher Borides; Any Perspectives for Spintronics?", PASPS10 10th Workshop on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, 横浜、2004年6月。

27. Takao Mori, "A One-Dimensional Magnetic System; Terbium Borosilicide", European Condensed Matter Division Meeting 2004, プラハ、2004年7月。

28. Takao Mori, "High Temperature Thermoelectric Properties of RE-B-Si Higher Borides", International Conference on Thermoelectrics, アデレード、2004年7月。

29. 森孝雄、"多ホウ化物スピントロニクスにおける展望", 第65回応用物理学会学術講演会, 仙台、2004年8月。

30. 森孝雄、"希土類ホウケイ化合物の高温における熱電的性質", 第65回応用物理学会学術講演会, 仙台、2004年8月。

31. 森孝雄、"1次元構造を持った $TbB_{44}Si_2$ 反強磁性化合物におけるドーピング効果", 日本物理学会2004年秋季大会, 青森、2004年9月。

32. 森孝雄、泉富士夫、石井慶信、"磁性 B_{12} 正二十面体化合物の中性子散乱", 日本物理学会2004年秋季大会, 青森、2004年9月。

33. 森孝雄、"希土類 B_{12} 正二十面体化合物の熱電特性", 日本物理学会2004年秋季大会, 青森、2004年9月。

34. Takao Mori, "Thermoelectric Properties of Novel B_{12} Icosahedra-Containing Compounds", ETS2004 8th European Workshop on Thermoelectrics, クラコウ、2004年9月。

35. Takao Mori, "Floating Zone Crystal Growth of $REB_{44}Si_2$ ($RE=Ho, Er, Tm, Yb$)", Fourth International Conference on Inorganic Materials, アントワープ、2004年9月。

36. Takao Mori, "Magnetic Field Dependence of the Rare Earth B_{12} Icosahedral Cluster Compound $GdB_{18}Si_5$ ", International Conference on Molecule-based Magnets ICMM2004, つくば、2004年10月。

37. 森孝雄、岡田繁、工藤邦雄、"Magnetic Properties of Thulium Aluminoboride $TmAlB_4$ ", 49th Magnetism and Magnetic Materials Conference, ジャクソンビル、2004年11月。

38. Takao Mori, "Synthesis and Properties of [B/C] Layered Compounds", MRS Fall Meeting 2004, ボストン、2004年11月。

39. 森孝雄、岡田繁、工藤邦雄、"Metamagnetic Transitions in a Novel Aluminoboride $TmAlB_4$ ", International Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, 大阪、2004年12月。

40. Takao Mori, "Synthesis and Properties of Metal Boron Icosahedral Cluster Solids", 28th Fullerene Nanotubes General Symposium, 名古屋、2005年1月。

41. 森孝雄、"ホウ素正二十面体クラスターの介す新規な磁性", NAREGI ナノサイエンス実証研究第3回公開シンポジウム, 岡崎、2005年2月。

解説記事など

1. 森孝雄、"CaB₆の異常強磁性は幻か?", パリティー、2005年3月号 pp. 40-42。
2. 丸善実験化学講座 23巻、5章10節"ホウ化物" pp. 374-383。

招待講演

1. Takao Mori, "Magnetism of B_{12} Cluster Compounds", Symposium on Novel Functions in Superhard Materials, Vienna, June 17th, 2002.
2. Takao Mori, "Developing Physical Properties in Higher Borides" Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences Seminar, Kosice, August 4th, 2002.
3. Takao Mori, "Boron Cluster Compounds; Magnetism in Dilute f-electron Systems", Max Planck Institute Seminar, Dresden, September 24th, 2004.

4. Takao Mori, "Boron Network Compounds; Magnetism in Dilute f-electron Systems and GICs", John Hopkins University Special Seminar, Baltimore, November 5th, 2004.

特許

1. 森孝雄、特願 2003-152590、“多ホウ化物を使用した磁気メモリー素子及び磁場センサー素子”
2. 森孝雄、特願 2003-399282、“RE-B-Si 希土類多ホウ化物高温耐酸性熱電材料”

研究課題別評価

1 研究課題名: セラミックス薄膜構造のナノオーダー秩序制御と光電気化学物性

2 研究者氏名: 森口 勇

3 研究のねらい:

光電変換、電池、キャパシタなどの光・電気化学デバイスの開発のためには、電解質イオン移動や電子移動、界面や固相内での Faradic 反応、光誘起電荷分離等の各電極反応プロセスに対して効率的で、かつプロセス間で調和した合理的な電極(界面)構造を設計・構築する必要がある。既往の研究では、組成制御による活物質そのものの開発に主眼が置かれてきたが、電極化する際には活物質と導電助剤の単なる機械的混合物あるいは粒子焼結膜として利用しているケースがほとんどであり、必ずしも物質本来の電極性能が引き出せているわけではない。電極構造制御のための設計指針は未だ不明瞭である。このような観点より、本研究では、化学的手法の多様性を活かして超薄膜や多孔構造、複合構造の構築を行い、構造と物性の相関を解明することにより、高効率な光・電気化学デバイス創製につなげることを目的とした。具体的には、光電変換電極、電気化学充放電電極の2つにターゲットを絞り、下記アプローチから研究を行った。

(1)光電変換電極の創製

気水界面でのゾルーゲル反応(二次元ゾルーゲル法)を利用して TiO_2 plane 超薄膜を作製し、膜厚と光電変換物性との関連性を基礎的に調べた。この知見を TiO_2 多孔膜の細孔壁厚制御に活かして、光電変換特性の向上を目指した。

(2)電気化学充放電電極の創製

電極多孔構造の最適化を検討する目的で、メゾ～マクロ領域に細孔を有する TiO_2 多孔電極を作製し、構造と Li インターカレーション特性との関連を調べた。また、カーボン多孔体も合成し、電気二重層容量の評価より細孔構造と細孔内イオン移動特性との相関を調べた。これらの知見を基に、高出力・大容量な電気化学キャパシタ創製のための設計指針を得ることを目指した。

4 研究成果:

(1)光電変換電極の創製

ゾルーゲル法を気水界面に適用し、有機超薄膜作製技術の一つである Langmuir-Blodgett 法を組み合わせた“二次元ゾルーゲル法”を既に開発している。そこで、同手法を用いて 4~140 nm の範囲で膜厚制御した TiO_2 (アナターゼ)薄膜を作製し、アナターゼ TiO_2 単結晶を基準として約 90% の体積充填率を有する高密度の薄膜が生成していることを確認した。同薄膜の光電流の膜厚依存性を調べたところ、入射光子当たりの電流への変換効率(IPCE)は膜厚 60 nm 程度までは膜厚とともに増加し、60 nm 以上でほぼ飽和した。IPCE の飽和値は 60%と、これまでに報告されている TiO_2 薄膜や従来のディップコーティングで得たもの(飽和値で約 40%)より高い値であった。吸収された光子当たりの電流変換効率、すなわち量子収率 η においては、検討した膜厚範囲では

80%~55%の範囲で変化した。40 nm 以下の膜厚では、膜厚の減少とともに η が増加し、40 nm 以上では膜厚の増加とともに η が増加、100 nm 以上でほぼ一定(60%)となる特異な挙動が見出された。交流インピーダンス測定ならびに Mott-Schottky プロット解析より、TiO₂超薄膜のフラットバンド電位およびドナー密度、空間電荷層の厚みを見積もり、Gartner モデル： $\eta=1-\{\exp(-\alpha W)/(1+\alpha L_p)\}$ 、 α は吸収係数、 W は空間電荷層厚み、 L_p はホール拡散長、により η の理論値を求めたところ、40 nm 以上の膜厚では実測値とよく一致するが、40 nm 以下では挙動が大きく異なった。40 nm 以下の TiO₂超薄膜では入射光の一部は吸収されずに透過してしまうため、Gartner 式中の吸収係数の逆数(≈光浸透深さ)を膜厚で置き換えた式： $\eta'=1-\{\exp(-W/\delta)/(1+L_p/\delta)\}$ 、 δ は膜厚、で整理すると、40 nm 以下の膜厚依存性を説明できることがわかった。すなわち、超薄膜においては空間電荷層やホール拡散長領域での光誘起電荷分離が相対的に大きく反映され、膜厚減少とともに量子収率が大きく向上すると考えられる。

しかしながら、薄膜化して量子収率が向上しても光吸収量は膜厚の減少とともに大きく減少することから、実質的な光電流は小さくなる。このジレンマを解消するためには、薄い壁厚からなる多孔膜を形成させることが有効であると考えられる。その場合、細孔内への電解液の浸透や電気伝導性等も考慮すると、Graetzel セルのような微粒子からなる多孔膜ではなく、連続的な薄壁からなるバイコンティニューアス構造がより望ましい。そこで、単分散のポリスチレン(PS)粒子からなるオパール膜を鋳型にして、PS 粒子間隙で Ti(OiPr)₄ のゾルーゲル反応あるいは TiF₄ を原料とする液相析出反応(TiF₄ + 2H₂O → TiO₂ + 4HF)を行わせ、焼成により PS 除去すること(コロイド結晶テンプレート法)により、アナターゼ TiO₂ の規則多孔膜を作製した。平均細孔径 0.1~0.2 μm、壁厚 15~30 nm の幾つかの多孔膜を得た。いずれの多孔膜も IPCE 値は plane 膜より向上した。特に壁厚 15 nm(細孔径 0.1 μm)の多孔膜において、IPCE、量子収率ともに 70%程度の非常に高い値を得ることに成功した。薄壁からなる多孔構造とすることで、空間電荷層が膜全体に広がることによる高い電荷分離効率を有し、かつ多孔膜としての膜厚を増加させることで光吸収量を稼ぐことが可能であるため、実電流も大きな電極を達成できたと考えられる。しかも、細孔サイズは物質移動や表面修飾に対して十分な大きさを有しており、色素や他半導性物質との複合化や TiO₂ へのドーピング等による可視光対応、すなわち太陽電池への展開も今後十分期待される。

(2)電気化学充放電電極の創製

電極多孔構造のさらなる最適化のために、メゾ~マクロ領域に細孔を有する TiO₂ 多孔体の Li インターカレーション特性を調べ、多孔構造と電気化学特性との関連性を検討した。TiO₂ メゾ多孔体は、水/界面活性剤/油の三成分系で親水性-親油性のバランスが釣り合う条件で形成される両連続マイクロエマルションを反応場として Ti(OBu)₄ からのゾルーゲル反応をさせる独自の手法を開発し、細孔サイズ 2~5 nm、比表面積 160~260 m²g⁻¹ のアナターゼ TiO₂ メゾ多孔体を得ることに成功した。さらに、アセチルアセトンにより Ti(OBu)₄ の加水分解・重縮合反応を抑制することにより、細孔サイズ 10~25 nm、比表面積 218 m²g⁻¹ のメゾ多孔体も得た。TiO₂ マクロ多孔体は上述したコロイド結晶テンプレート法により細孔サイズ 0.1~0.5 μm の規則多孔膜のみならず、0.45 μm/0.05 μm の二元系細孔からなる多孔膜も作製した。アナターゼ TiO₂ 結晶相への Li イオンの挿入・脱離を伴う充放電容量は電流密度が高くなるにつれ大きく減少したが、その挙動および容量

は TiO_2 電極の細孔構造特性に大きく依存した。同程度の細孔サイズ(2-5 nm)を有するメゾ多孔体では比表面積が大きいほど Li 挿入・脱離容量が大きく、また細孔サイズが大きいもの(10-25 nm)では高充放電レート側での容量低下がより小さいことがわかった。マクロ多孔体では TiO_2 結晶子径が小さいほど(細孔壁厚が薄いほど) Li 挿入・脱離容量が大きくなる傾向が見られた。以上の結果は、高比表面積で面積当たりの電流密度を小さくして分極を抑え、細孔サイズを大きくして電解液抵抗を小さくし、さらに細孔壁厚を薄くして Li の TiO_2 固相内拡散長を短くすることが、高性能電極作製に必要であることを示している。マクロ多孔電極では、細孔内電解液抵抗の影響はほとんど無視できるが、低表面積で細孔壁が厚いため、bimodal 多孔構造のような階層構造形成が有効であることもわかった。しかしながら、シュミレーション結果との比較より、高速充放電時の容量低下には、 TiO_2 の低電子伝導性も少なからず影響していると考えられた。そこで、両連続マイクロエマルジョン合成において水相に超音波切断カーボンナノチューブ(CNT)分散水溶液を用いることにより、10-15 nm のメゾ細孔を保持しつつ、 $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の比較的高表面積な TiO_2/CNT ナノ複合メゾ多孔体を得ることに成功した。 TiO_2/CNT 電極では、高充放電レートでの Li 充放電容量が劇的に増加し、容量の充放電レート依存性が大幅に改善される結果となった。CNT を機械的に混合した電極では以上のような効果は見られず、両連続マイクロエマルジョン法により TiO_2 細孔壁内にナノレベルで CNT を複合化させ、効率的な電子伝導パスを確保できたことが性能の向上をもたらした要因であると思われる。本系のように CNT を含む活物質複合多孔構造の作製や電極応用はこれまでに例がなく、電極材料開発の新しいアプローチとして期待される。

一般的に活物質は電子伝導性が低いため、電極設計において適当なサイズのイオン輸送チャンネルと電子伝導チャンネルを擬三次元的電極内にナノオーダーで配置させる必要があることを示している。そこで、三次元的に連続した電子伝導フレームワークを準備し、その表面に活物質ホスト層を形成させることを着想した。そのための電子伝導フレームワークとして、既往の多孔カーボンの利用を検討したところ、高表面積カーボンのほとんどはマイクロ細孔が発達している、あるいはメゾ細孔が形成されていても細孔サイズが物質移動に対して十分なサイズになっていないため、電解液やイオンが十分細孔内に浸透できず、電気化学反応に関与できる細孔表面が少ないことがわかった。そこで、シリカオパール結晶をテンプレートとして、メゾ・マクロ細孔とカーボンの共連続構造からなる多孔カーボンを合成し、例えば 16 nm のシリカ粒子から合成しメゾ細孔比表面積が $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 近くに及ぶものを得た。合成した多孔カーボンの電気二重層容量は比表面積に比例して増大し、メゾ・マクロ細孔表面の単位表面積当たりの容量は $20 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ の理想的値を示すという、これまでに例のない理想的な多孔カーボンであることがわかった。16nm 細孔からなる多孔カーボンは 190 F g^{-1} (at 1 mV s^{-1}) の非常に高い値を示し、賦活処理なしの多孔カーボンでは最高値である。さらに、既往の多孔カーボンにおいては高速充放電では細孔内の電解液抵抗が大きくなり急激な容量低下が見られるのに対し、本系では 100 mV s^{-1} の走引速度においてもその高い容量をほぼ維持するという高速イオン移動にも適した多孔構造であることも明らかにした。高速でのイオン移動が可能な電子伝導性フレームワークとしてのみならず、大容量 EDLC 材料としても応用が期待できる多孔カーボンであることがわかった。今後、多孔カーボンならびにカーボン/活物質複合電極として、高出力・大容量電気化学キャパシタの開発が大いに期待される。

5 自己評価:

当初の研究計画では、二次元ゾルーゲル法による TiO_2 超薄膜作製をベースとして、さらにナノ粒子膜、ナノ積層膜などの作製により異種材料との複合構造制御を行い、光電変換物性の高効率化を目指すものであった。薄膜化は光電変換の量子収率が向上をもたらすことはわかったものの実質的な電流値が小さくなることから、次のステップとして多孔質化を図り、多孔構造制御により TiO_2 電極そのものの基本的特性の向上が図れることを明らかにした。しかし、電極反応に関与する幾つかのプロセスに対して多孔構造がどのように関わっているのか不明瞭であったため、電解液やイオン移動過程も含んだ電極反応プロセスが追跡しやすい Li インターカレーション電極としての構造-物性相関の評価も併用するつもりで研究を進めた。結果的には光電変換デバイスの開発に関する研究は、 TiO_2 多孔電極開発までにとどまり、所期の目標に至らなかったのは残念である。しかしながら、電解液を利用する電極デバイス系では界面でのイオン移動過程を伴うため、これに関わる電極構造設計指針を得たことは大変意義があった。多孔構造における比表面積、細孔サイズ、細孔壁厚の構造因子と Li インターカレーション電極性能の関わりや活物質と導電パスとしてのカーボンのナノ複合化は、二次電池やキャパシタのみならず他電極デバイス設計のための新しいアプローチを提供するものと期待している。さらに、より効率的な導電パスを用意するために合成したカーボン多孔体は、非常に高い電気二重層容量を示し、EDLC 用カーボン材料としても注目される成果を得たことは予定外の収穫であった。

以上の研究成果をもとに、高効率な光電変換デバイスや高出力・大容量電気化学キャパシタの開発へ向けて、今後さらに前進するつもりである。これまでは化学的手法による無機物ナノ構造制御を中心に研究を行っていたが、本プロジェクトにおいて物性制御ならびに材料開発を意識した研究に展開できたことは、今後の研究の方向づけの上でも大変有意義であったと考えている。

6 研究総括の見解:

化学的手法の多様性を活かして、超薄膜や多孔構造、複合構造を構築し、物性との関連を調べることで高効率な光・電気化学デバイス創製につなげようという研究である。光デバイス系では、二次元ゾルーゲル法を用いてアナターゼ TiO_2 単結晶を基準とするナノレベル薄膜の作成に成功し、超薄膜では空間電荷層やホール拡散長領域での光誘起電荷分離により量子収率が向上することを明らかにし、多孔構造制御等によって薄膜化による光電流の減少に対応できることを示したことは高効率光電変換デバイスの開発に有用と思われる。電極デバイス系では界面におけるイオン移動過程の検討、多孔構造因子と Li インターカレーション電極性能の関連、活物質と導電パスとしてのカーボンのナノ複合化を調べ、電極デバイス設計指針を提供したことは評価できる。特に、カーボン多孔体が非常に高い電気二重層容量を示すことを見出したことは、今後の高出力大容量電気科学キャパシタの開発につながることを期待している。

7 主な論文等:

論文

- 1) I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Yamada, T. Kudo: Colloidal crystal-templated porous carbon as a high performance electrode double-layer capacitor material, *Electrochemistry and Solid State Letters*, **7**, pp.A221-A223 (2004)
- 2) I. Moriguchi, M. Honda, T. Ohkubo, Y. Mawatari, Y. Teraoka: Adsorption and Photocatalytic decomposition of methylene blue on mesoporous metallosilicates, *Catalysis Today*, **90**(3-4), pp.297-303 (2004)
- 3) I. Moriguchi, Y. Katsuki, H. Yamada, T. Kudo, T. Nishimi, Bicontinuous microemulsion-aided synthesis of mesoporous TiO₂, *Chemistry Letters*, **33**(9), pp.1102-1103 (2004)
- 4) H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo: Interconnected macroporous TiO₂ (anatase) as a lithium insertion electrode material, *Solid State Ionics*, **175**, pp.195-198 (2004)
- 5) H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo: Porous TiO₂ (anatase) Electrodes for High Power Batteries, *Chemistry Letters*, **33**(12), pp.1548-1549 (2004)
- 6) H. Yamada, T. Yamato, R. Hidaka, I. Moriguchi, T. Kudo: Porous TiO₂ (anatase) Electrode for High-rate Lithium Insertion, *Proceedings of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics*, pp.533-540 (2004)
- 7) I. Moriguchi, Y. Shono, H. Tachikawa, H. Yamada, T. Kudo, Y. Teraoka, T. Nishimi, Structural control of mesoporous silica by a Bicontinuous Microemulsion-Aided process mesoporous, *Chemistry Letters*, in press.
- 8) I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Yamada, T. Kudo: Electrical double-layer capacitive properties of colloidal crystal-templated nanoporous carbons, *Studies and Surface Science and Catalysis*, in press
- 9) I. Moriguchi, R. Hidaka, H. Yamada, T. Kudo: Li-intercalation property of mesoporous TiO₂ synthesized by bicontinuous microemulsion-aided process, *Solid State Letters*, in press.

総説

- 1) 森口 勇、工藤徹一:コロイド化学的手法を用いた無機物の構造・形態制御-薄膜・多孔体のソフト化学合成-, *表面*, **40**(7), pp.237-246 (2002)
- 2) 森口 勇、山田博俊、工藤徹一: ナノ構造制御による高速物質移動電極材料の創製~高出力・大容量な電気化学キャパシタの開発を目指して~, *MATERIAL STAGE*, 第4巻(5号), pp.11-15(2004)

著書

- 1) 森口 勇:無機ナノアSEMBリーによる有機-無機ナノ複合膜および無機ナノ構造体の創製、「ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価」、技術情報協会、第2章7節[3]、pp.178-187(2003)
- 2) 森口 勇:ミセルを用いるナノ材料、「超分子科学~ナノ材料創製に向けて~」、化学同人、第13章、pp.133-139(2004)

- 3) 森口 勇、寺岡靖剛: ナノスペースの化学的制御～自己集合系テンプレートを利用する多様な多孔構造の創製～、ナノマテリアルハンドブック、エヌ・ティー・エス、第 6 章、第 2 節 4 項、pp.439-444 (2005)
- 4) 森口 勇: 二次元界面での酸化物ナノシートのソフト化学合成と機能、「無機ナノシートの科学と応用」、シーエムシー、第 2 章 5 節、印刷中
- 5) 森口 勇、山田博俊、工藤徹一: 高出力・大容量化に向けた電極材料ナノ構造制御、「自動車用電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池」、技術情報協会、第 4 章第 5 節、印刷中

解説・紹介記事

- 1) 森口 勇: コロイド結晶テンプレート法によるセラミックスの階層的多孔構造制御と応用、化学と工業、55 巻(6 号)、p.670(2002)
- 2) 森口 勇: ソフト化学プロセスによる無機ナノ構造制御と機能創製、Japan NanoNet Bulletin、1(3)、p.10 (2003)
- 3) 森口 勇: 奨励賞を受賞してー自己集合構造を利用した多孔体合成と応用に関する研究ー、Adsorption News、第 18 巻、第 4 号、pp.4-5 (2004)
- 4) 森口 勇: 無機ナノ多孔構造の階層化、化学、第 60 巻、第 3 号、pp.74-75(2005)

特許

- 1) 森口 勇: ポリマー/界面活性剤複合ナノワイヤーとその製造方法、特開 2004-99787
- 2) 森口 勇、工藤徹一、山田博俊: 多孔体炭素の作成方法、多孔体炭素、および電気二重層キャパシタ、特願 2004-048061

受賞

- 1) 森口 勇: 日本吸着学会奨励賞(三菱化学カルゴン賞)、自己集合構造を利用した多孔体合成と応用に関する研究、日本吸着学会 (2004.9)

招待講演等

- 1) 森口 勇: “中間相マイクロエマルジョンをテンプレートとした無機多孔体合成”、第 55 回コロイドおよび界面化学討論会、仙台 (2002)
- 2) 森口 勇: “機能材料開発を目指した化学的ナノプロセッシング”、ソフト化学研究会、つくば (2002)
- 3) 森口 勇: “有機-無機ナノ複合を利用した薄膜・多孔体材料の創製”、H15 年度高分子学会九州支部有機材料研究会セミナー、熊本 (2003)
- 4) I. Moriguchi, H. Yamada, T. Kudo: Colloid Chemical Synthesis of Porous Metal Oxides, Third International Symposium on Biomimetic Material Processing, Nagoya (2003)
- 5) I. Moriguchi, H. Yamada, T. Kudo: Chemical Fabrication of High Rate Mass Transportable Electrode Nanomaterials, Forth International Symposium on Biomimetic Material Processing,

Nagoya (2004)

- 6) 森口 勇: ナノポーラス構造制御による高速物質移動電極材料の創製、第2回ナノテクノロジー総合シンポジウム、東京(2004)
- 7) 森口 勇: 薄膜・多孔材料の化学的創製と応用、長崎大学大学院生産科学研究科研究交流会、長崎(2004)
- 8) 森口 勇: ナノ構造制御によるエネルギー変換・貯蔵電極材料の開発、ナノスペース電気化学拠点形成研究会、熊本(2004)
- 9) 森口 勇: 自己集合構造を利用した多孔体合成と応用、日本吸着学会討論会、川崎(2004)
- 10) 森口 勇: エネルギー変換・貯蔵電極材料のナノ構造制御、九州大学 P&P 研究発表会、福岡(2005)
- 11) 森口 勇: 自己集合構造を利用したナノ構造電極材料の創成、高分子学会九州支部フォーラム、佐賀(2005)
- 12) I. Moriguchi: Nanostructured Electrode Materials for Energy Conversion&Storage Devices, Japan-France Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Tokyo (2005)