

## 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次元電気的・磁気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。

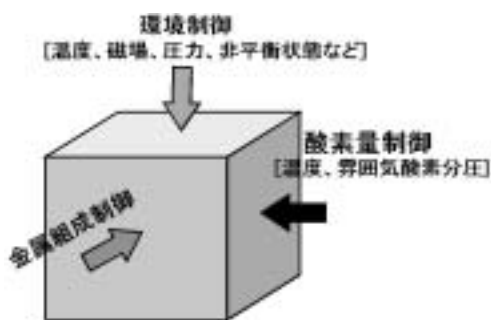


図 1. 本研究における層状酸化物材料開発のコンセプト。

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  $\text{CoO}_2$  層を基調とした層状コバルト酸化物群は、 $\text{CoO}_2$  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  $\text{CoO}_2$  層の間に岩塩型構造の  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  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  $\text{CoO}_2$  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  $\delta$  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

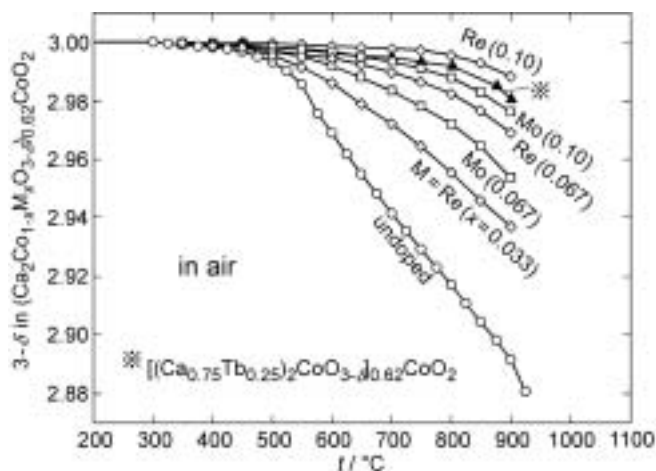


図 2.  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta)_{0.62}\text{CoO}_2$  における高価数金属置換の酸素欠損生成抑制効果。

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。 $\text{LaMnO}_3$  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  $\text{MnO}_6$  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

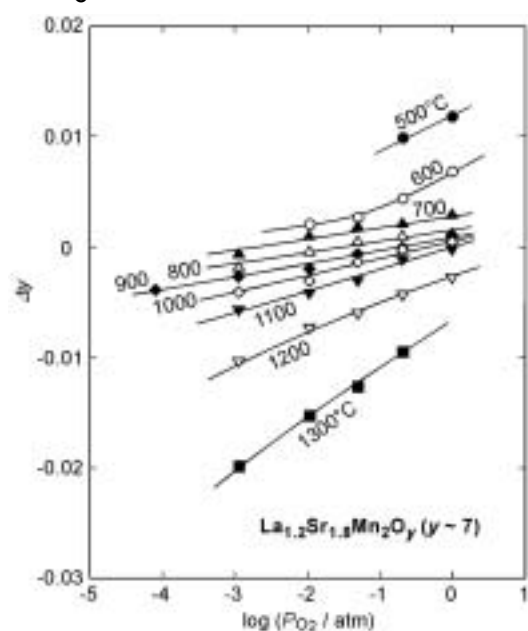


図 3.  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_y$  の酸素不定比性。

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)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 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<sub>y</sub>]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)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> と(La,Sr)MnO<sub>y</sub>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)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 焼結体は高温アニールを行っても(La,Sr)MnO<sub>y</sub>に部分分解することは無く安定である。さらに(La,Sr)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 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)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 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<sub>y</sub>の生成量をおよびその分布の制御ができれば(La,Sr)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>y</sub>、(La,Sr)MnO<sub>y</sub>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<sub>2</sub>212(Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>)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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>212 超伝導体の Bi を高濃度の Pb で置換すると電氣的異方性が低下し、臨界電流特性が大幅に改善するが、この Bi(Pb)<sub>2</sub>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