研 究 課 題 名 新規機能性複合層状化合物の作製及び構造・物性評価

研究代表者名 荻野拓 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

研究分担者名 杉山和正 東北大学金属材料研究所

1. はじめに

層状酸化物は銅酸化物高温超伝導体の高い超伝導転移温度やLaMnO₃系における巨大磁気抵抗効果など、 その構造に由来した特異な物性を示すことが知られる。特に 2008 年に、フルオライト型の酸化物層とニ クタイド層が積層した構造を持つ *RE*FeAsO (*RE* 希土類元素)において50Kを超える高い超伝導転移温度 (*T*_c)が報告されており、酸化物層と 15 族・16 族元素層との積層構造を有する層状複合アニオン化合物 が注目を集めている。これらの材料系は、複数のアニオンを有することにより特異な構造及び物性を示す と考えられるが、系統的な材料探索が行われておらず、まだ多くの物質開発の余地が残されている。我々 は、超伝導や透明導電体としての興味から以前より複合層状化合物の材料探索を行っており、特にペロブ スカイト酸化物層とフルオライト型硫化物層を有する層状酸硫化物について多くの新物質を発見してい る。そこで、これまでの知見を生かし、酸化物層とリン・砒素・硫黄やセレンなどのアニオン層が積層し た複合層状化合物について、独自の観点から新規物質を設計し、合成を行うことで従来にない優れた機能 性を有する新物質の開発を試みた。

2. 研究経過

本系の過去の研究と材料探索の過程から、層状複合アニオン化合物の設計指針を確立した。第1に、ペロブスカイト層とアンチフルオライト層のカチオンは、アニオン Xや結晶構造に応じた価数を有する必要があり、特に合成温度領域で目的価数を有している必要がある。またそれぞれのカチオンのイオン半径はペロブスカイト型層のTolerance factor が 0.9~1.0 の範囲にある組み合わせでなければならず、さらにアンチフルオライト型層との格子整合性も考慮しなければならない。また、酸化物層・アンチフルオライト型層それぞれの元素選択においては、酸塩基反応における HSAB 則と同様の考え方が必要であることが分かった。各々のカチオン・アニオンを酸・塩基に見立てた場合、O が硬い塩基、X が軟らかい塩基に相当するため、硬い酸(カチオン)ほど酸素との結合を、軟らかい酸ほど X との結合を形成する傾向があることを見出した。そのため、M は M' より"硬い"カチオンでなければならない。本年度は、アンチフルオライト型層として、超伝導体となることが期待できる FePn 層及び NiPn 層(Pn=P,As)を持つ物質を中心に新物質探索を行った。上記の指針に基づき系統的な材料探索を行ったことにより、(Fe2As2)(Sr4Sc2O6)、(Ni2P2)(Sr4Sc2O6)、(Ni2As2)(Sr4Sc2O6)の5 種類の新物質を発見した。これらの物質の発見を元に、本年度も更なる新物質の探索を行った。

3. 研究成果

ペロブスカイト酸化物層とアンチフルオライト層が積層した化合物は、銅の酸硫化物などで数多く報告 されている。我々は既知物質の傾向や過去の物質探索の経験から、この系の相生成においては構成元素のイオ ン半径・安定価数・カチオンアニオンの選択性などが重要であることを見出し、これらの指針に基づいて物質探索 を進めた。その結果、図1にあるように FeAs 層の構造が共通でブロック層の構造と厚みが異なる一連の化 合物の存在を見出した。岩塩ブロックの有無によって構造が二系統に分けられ、それぞれペロブスカイト 層の積層枚数が異なる構造が複数存在する。表 1 にあるように、Fe-As-Ca-(Sc.Ti)-O、Fe-As-Ca-(Mg.Ti)-O、 Fe-As-Ca-(Al,Ti)-Oと三系統の組成系が存在し、いずれも6元系でTiが入っていることが特徴である。 (Fe₂As₂)(Ca_{n+1}(Sc,Ti)_nO_{3n-1})[3]の組成では、これまでに n=3~5に相当する、22438, 2254<u>11</u>, 2265<u>14</u>の三種の 構造を発見している。22438 は FeAs 層間に三層のペロブスカイト酸化物層が挟まれた形になっており、更 に n = 4,5 の物質はこの物質から Ca(Sc,Ti)O3 のペロブスカイトブロックが一層ずつ増えた構造となってい る。このような関係は銅酸化物高温超伝導体における Bi2201-2212-2223 などと類似している。ただし銅酸 化物ではペロブスカイト層が超伝導層であるが、この物質では絶縁層であるため、この場合はペロブスカ イト層が厚くなると相対的に超伝導層が薄くなり、超伝導層間距離が長くなることになる。また一般的な ホモロガス相と異なり、(Sc,Ti)カチオンの形式上の価数が整数ではなく、またペロブスカイト層部分の厚 みが変わると同時に価数も変化する。n = 3の(Fe₂As₂)(Ca₄(Sc,Ti)₃O₈)では(Sc,Ti)の形式価数が+3.3で理論上 の Sc:Ti 比が 2:1 なのに対し、(Fe₂As₂)(Ca₄(Sc,Ti)₃O₈)では形式価数が+3.5 で Sc:Ti 比が 1:1 となる。今回発見 した物質が Ca-(Sc,Ti)-O・Ca-(Mg,Ti)-O・Ca-(Al,Ti)-O などのように、ペロブスカイトブロックの B サイト が複数のカチオンからなっているのはこのような理由による。厚いペロブスカイトブロックを反映して超

伝導層間距離は n = 4 で約 20 Å、n = 5 で約 24 Å となっており、これは Bi 系・Hg 系などいずれの銅酸化物 高温超伝導体よりも大きい値で、無機の超伝導体中では最も長い値である。また Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O の組 み合わせでも 22438, 225411と(Sc,Ti)系と同一構造の化合物が二種類存在する[4,5]一方、Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O の組み合わせでは 22426, 22539, 226412 と、ペロブスカイト層間に岩塩ブロックが挿入された三種類の構造 が存在しており[6]、この違いはペロブスカイト層のAサイト・Bサイトカチオンのイオン半径比に由来す ると考えられる。これらの新物質の磁化率及び抵抗率を測定したところ、いずれも意図的なキャリアドー プなしにバルクの超伝導を発現した。超伝導転移温度(T_c)は 20 ~ 40K 前後、うち最も T_cの高い (Fe₂As₂)(Ca₄(Mg,Ti)₃O₈)は磁化で42 K、抵抗率で47 K で超伝導転移した(図 2)。この T_cは REFeAsO 系に 次ぐものである。不純物が存在するためまだ詳細な構造解析が行えていないが、この高い T。は Pnictogen height など従来提唱されている鉄系超伝導体のT。決定因子が最適値に近いためと考えている。新物質のT。 の違いは基本的には a 軸長で整理でき、最も a 軸長の短い(Al,Ti)-22426 から a 軸長が伸びるにつれて T_cが 上昇し、(Mg,Ti)系で極大を取ったのち(Sc,Ti)-22438の33Kまで徐々に低下していく傾向にあった。また今 回発見した新物質のTcとブロック層の厚みとの関係を調べたところ、Tcと Fe 面間距離との間に大きな相 関は見いだせなかった。これは鉄系超伝導体において構造の次元性は T。決定の主要な因子ではないことを 示唆する結果で、さらなる T.の向上には超伝導層自体の厚みの変更など、新たな方向性が必要と考えられ る。

4.まとめ

ペロブスカイト酸化物層とアンチフルオライト型 FeAs 層が積層した新物質を探索し、結晶学的な新構造 を含む多数の構造・化合物を発見した。これらの物質はいずれも超伝導を示した。これらの物質の発見に 基づき、a軸長と T_c、FeAs 層間距離と T_cとの関係など、鉄系超伝導体のメカニズムにも関わる関係を明 らかにした。

Reference

[1] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **22** 075008., [2] X. Zhu *et al.*, *Phys. Rev. B* **79** 220512(R)., [3] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506., [4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys.Express* **3** (2010) 063103., [5] Y. Shimizu *et al.*, *arXiv*:1006.3769, [6] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 115005.



研 究 課 題 名

液中レーザーアブレーション法による可溶性有機ナノ粒子作製

研究代表者名 和歌山大学・システム工学部・尾崎信彦

1. はじめに

有機材料は、環境への負荷が少なく材料コストが安いなど従来の無機材料を上回る利点があり、ELや太 陽電池などへの応用が期待される材料である。しかしながら、機能性有機化合物には溶媒に難溶性を示す ものが多いため、素子化のためのウェットプロセスが使えず実用上問題となることが予想される。そこで、 水に難溶の有機材料をレーザーアブレーション法により有機ナノ粒子コロイド分散水溶液とし、ウェット プロセスに転用することを目指した研究が行われてきた[e.g. T. Asahi et al., Accounts of Chem. Res. 41, 1790 (2008)]。我々は、この液中レーザーアブレーションにより種々の有機ナノ粒子の作製を行い、得られたナ ノ粒子の物性がどのように変化するかを系統的に調べた。

2. 研究経過

有機 EL 材料であるルブレン(Rb)、有機顔料である Brilliant Pink R (BP)と Quinacridone Quinone (QQ)を水 溶媒中に浮遊分散させ、ナノ秒パルスレーザー(5ns, 10Hz)を用いた液中レーザーアブレーションでナノ粒 子コロイド溶液を作製した。それぞれの分子構造は図1の通りである。各試料のUV-Vis 光吸収を測定し、 溶液中での有機物の分散状態を確認した。次に、作製したサンプルの構造評価を原子間力顕微鏡(AFM)お よび透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。構造評価時には、レーザーアブレーションを行なった溶液 を滴下乾燥させて観察試料とした。



0

Abs.

700

200

300

0

2

200

300

400

Wavelength(nm)

Abs.

Quinacridon Quinone

20min

5min

3min

1min 0min

700

600

dispersed in H₂O

laser ablation

500



30min.

10min.

before irrad

300

400

Rubrene

dispersed in H₂O

laser ablation

500

Wavelength(nm)

600

0.0

0.5

0.0 └─ 200

Abs.

各有機材料の吸光度スペクトル(上段:良溶媒に溶解した場合 図2 下段:水溶媒中で各時間レーザーアブレーションした場合)

Wavelength (nm)

500

400

Brilliant Pink

laser ablation

dispersed in H₂O

40min.

20min.

2min.

Omin.

600

700

これらの結果から、QQ、BP、Rbの順に溶解度が高いことが分かる。特にQQについては、レーザー照 射時間に伴って溶解度は上昇し、良溶媒に溶解させた場合と同様のスペクトルを示している。一方、BP、 Rbについては水溶媒への分散があまり見られず、レーザー照射時間を長くしても改善されないことを示唆 している。

これらの試料を AFM および TEM 観察により構造評価を行った。図3に AFM 観察像を示す。3種類の有機材料とも粒径数百 nm 以上の粒子が確認されたが、分散性(粒径分布)に違いがみられた。Rb が最も粒径分布が大きく、QQ が最も少なかった。QQ の粒径分布は 200~400nm で、平均径は約 330nm であった。



図3 アブレーション後の各有機材料ナノ粒子の AFM 観察像

各サンプルの TEM 観察を行い、形状観察と電子線回折像から結晶性の評価を行った。AFM 観察で得ら れたものと同様のナノ粒子が観察され、電子線回折での評価から結晶性が保たれていることが確認された。 例として QQ の粒子群からのデバイ・シェラーリング像と明視野像を示す(図4)。



図4 レーザーアブレーション後の QQ ナノ粒子の TEM 像(左)と電子線回折像(右)

ナノ粒子の集合からデバイ・シェラーリングが得られ、結晶構造を有していることは確認できたが、粒子個々の詳細な結晶構造の評価は困難であった。理由として、単一の粒子に電子線照射領域を絞って回折像を出そうとすると、電子線照射によるダメージのため結晶性の喪失が起こり、当初見えていた回折スポットが数秒~十秒程度で消滅してしまうからである。現在電子線加速度は120kVで比較的低加速度電圧にしているが、今後はこのようなデリケートな結晶に対しての構造評価法を検討していく必要がある。なお、QQについては既知構造で説明できる構造を有しているようであるが、Rbについては既知構造では説明できないパターンが得られた。この結果は吸光度の結果を支持しており、レーザーアブレーションによってRbは、バルク結晶とは異なる構造を持つ粒子になった、あるいは、物質自体が分解あるいは変質したことを示唆している。この有機材料による違いは、RbとQQの分子構造における剛直性の違いによって生まれた結果ではないかと考えられる。

4. まとめ

液中レーザーアブレーション法により、ルブレン(Rb)、Brilliant Pink R(BP)と Quinacridone Quinone(QQ) をナノ粒子化し、光吸収による光物性評価、AFM, TEM による構造評価を行った。最も均一性の高い粒子 となったのは QQ で、TEM による結晶評価では、バルク QQ と同等の結晶構造を有する微粒子となってい ることが示された。今後は、照射レーザーの条件を変えて粒子形態や構造がどのように変化するかを調べ る。また、TEM によるナノ粒子単体の評価をより詳細に行うことを検討する。