

P12

希土類化合物の電子状態を利用した新規材料の創製と評価

(代) 幸田清一郎(化学科) 板谷清司(化学科)
 関根智幸(物理学科) 黒江晴彦(物理学科)
 桑原英樹(物理学科) 赤星大介(物理学科)

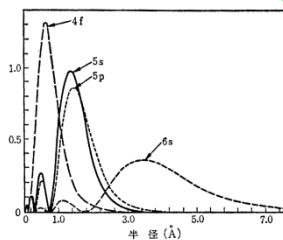
- ・新規蛍光材料の開発
- ・特異な電氣的・磁氣的性質の発現と解析
- ・分光によるフォノン・電子状態研究

周期表とランタノイド

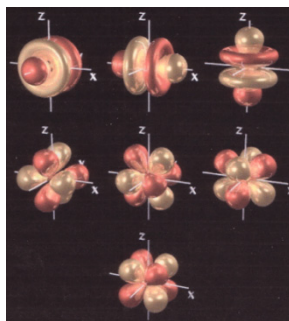
1	2			
3	4			
11	12	3	4	
19	20	21	22	
37	38	39	40	
55	56	57	72	
87	88	89	104	

原子番号	元素記号	外側電子配置	原子半径 /pm
57	La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	187(104)
58	Ce	4f ² 5d ⁰ 6s ²	182(102)
59	Pr	4f ³ 5d ⁰ 6s ²	182(100)
60	Nd	4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	182(99)
61	Pm	4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	181(98)
62	Sm	4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	180(97)
63	Eu	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	204(96)
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	179(94)
65	Tb	4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	177(92)
66	Dy	4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	177(91)
67	Ho	4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	176(89)
68	Er	4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	175(87)
69	Tm	4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	174(86)
70	Yb	4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	193(85)
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	174(84)

括弧内は3価6配位イオン半径



軌径分布関数



4f 軌道の形 (cubic set)
 y^3, x^3, z^3
 $x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)$
 xyz (Orbitronより引用)

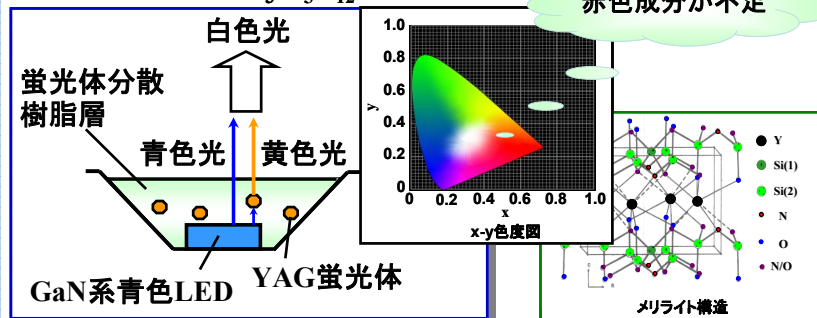
希土類(4f電子系)の特徴

- ・原子番号に対する変化小
- ・ランタノイド収縮
- ・3 価イオン(一部2, 4価)が安定
- ・結晶場効果 4f-4f小、4f-5d大
- ・軌道角運動量の効果と制御

次世代の照明 “21世紀の灯り”

白色LED(Light Emitting Diode):
 青色LEDとYAG(Y₃Al₅O₁₂)の蛍光体

- ・省エネルギー
- ・長寿命
- ・水銀未使用
- ・軽量



赤色成分が不足

Gd₂Si₃O₃N₄を母体結晶とした新規蛍光材料の開発

- ・二成分系(Gd₂O₃-Si₃N₄)のため合成が容易
- ・耐熱性が良好
- ・窒素が存在すると発光波長が赤色側(長波長側)へシフト

付活剤: 希土類イオンの4f → 5d遷移を利用した新規蛍光材料の合成

青色蛍光体

(Gd_{1-x}Ce_x)₂Si₃O₃N₄
 (E_x = 395 nm, E_m = 466-479 nm)

赤色蛍光体

(Gd_{0.99}Pr_{0.01})₂Si₃O₃N₄
 (E_x = 315 nm, E_m = 616 nm)

緑色蛍光体

← Ce³⁺とTb³⁺の共付活

(Gd_{0.98}Ce_{0.01}Tb_{0.01})₂Si₃O₃N₄
 (E_x = 395 nm, E_m = 545 nm)

395 nmの波長で励起可能

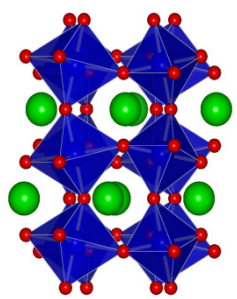
光の三原色に対応する種々の蛍光材料の作製

括弧内は3価6配位イオン半径

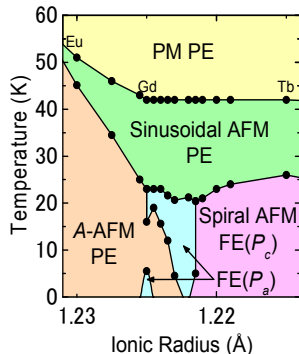
RMnO₃結晶(R=希土類)の合成とその物性

RMnO₃(R=Gd,Tb,Dy)では、反強磁性と強誘電性を併せ持ったmultiferroicな状態が観測されている。このように複数の秩序状態を持つmultiferroic物質では、それら秩序相関にしばしば強い結合が存在し、その結合を利用した新しいデバイスへの応用が期待される。

新しいmultiferroic物質として期待されるRMnO₃では、希土類イオンのイオン半径が十分大きくないために、歪みを持った結晶構造になっている。Rイオンを変化させることで、結晶構造の歪みが変化し、磁気的相関が変わることで様々な相が発現し、複雑な電気磁気相図を作り出すことが知られている。



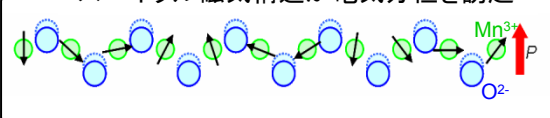
RMnO₃の結晶構造



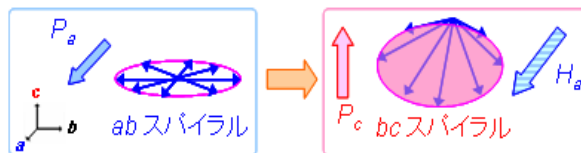
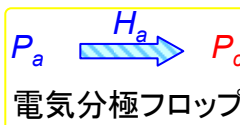
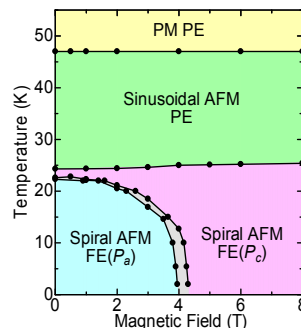
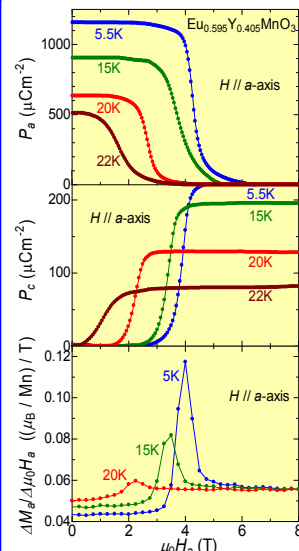
RMnO₃の電気磁気相図

PM: 常磁性, AFM: 反強磁性, PE: 常誘電性, FE: 強誘電性

スパイラル磁気構造が電気分極を誘起

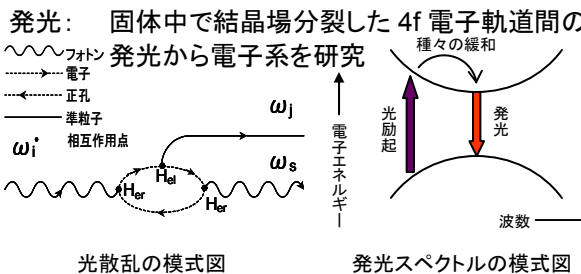


磁場下での振る舞いなど説明できない点も多い。これは、希土類イオンの持つ4f磁気モーメントの影響によるものだと考えられる。本研究では、その4f磁気モーメントの影響を明らかにすることを目的とした。



RMnO₃の光散乱と発光スペクトル

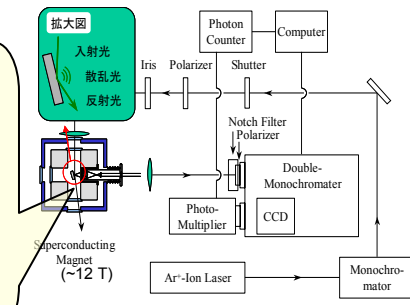
光散乱: フォトン(光)とフォノン(格子振動を量子化して得られる準粒子)の非弾性散乱から格子系を研究



光散乱、発光スペクトルとも分光して観測するのは、「入射光と違う波長の光」

集光用顕微鏡

低温、強磁場下で安定して、顕微鏡を用いた光散乱測定が行えるシステムは国内外でも例が無い。上智大学オリジナルの技術である。

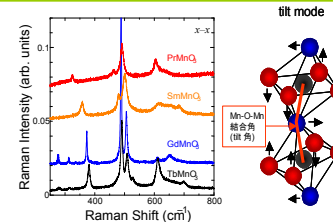


光散乱測定装置の模式図

入射光: Ar⁺-ion レーザー 514.5 nm 線 (光散乱測定), 紫外 LED 365 nm 線 (発光測定)

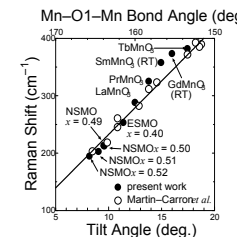
装置分解能: ~ 1 cm⁻¹, 試料温度: 1.7 K ~ 室温

RMnO₃の希土類イオンを変化→tilt mode 周波数の系統的な変化 (左上)



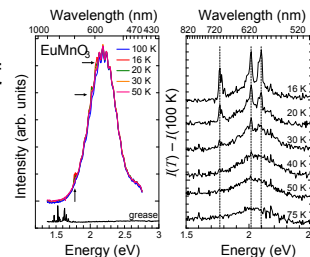
Tilt mode の格子振動パターン (右上)

Tilt 角と tilt mode 周波数の線形関係(下)



(Nd_{1-x}Sr_x)MnO₃ (図中 NSMO) でも成立 →ペロブスカイト Mn 酸化物一般の性質

1.5 ~ 2.5 eV の Mn³⁺ の強い発光と、系統的な温度変化を見せるEu³⁺ の電子準位による弱い発光 (左)



低温でのスペクトル強度と 100 K でのスペクトル強度の差 (右)

30 K 以下で観測される発光スペクトルの構造 → A-type 反強磁性相の spin 秩序との関連を示唆