

識別番号	P 1 1
研究課題	制御された格子欠陥を利用した新規機能性物質の創製
研究代表者	桑原英樹（理工学部機能創造理工学科）
共同研究者	板谷清司（物質生命理工学科）、黒江晴彦（機能創造理工学科）、 赤星大介（機能創造理工学科）
Summary	The aim of the present collaborative study is to explore novel functional materials by means of finely controlling lattice-defects which strongly affect the optical, magnetic, and electric properties. We started investigating several defects-controlled materials as a promising candidate for future device applications. We present our research strategy and preliminary results of ongoing experiments concerning cobalt-oxides with controlled oxygen-deficiencies for high ferromagnetic transition temperatures, phosphorescent materials with controlled ligand-fields for white light, and zinc-doped nickel fluorides with controlled spin-defects for transparent ferrimagnets.

## 1. 本研究の目的及び背景

本研究で着目した「格子欠陥」とは結晶格子の構造上の乱れのこと、結晶内の原子(中性またはイオン)は理想的には規則正しい結晶格子を作って配列すると考えられているが、実際の結晶では多少とも規則性が破れて配列の乱れが存在する。この格子欠陥は結晶の物理化学的諸性質に強く影響するばかりでなく、特有の現象や作用を示す。たとえば、金属などの結晶固体の機械的性質はとくに格子欠陥（転位）に左右される。また半導体で通常行われている不純物ドーピング（置換）も広義の格子欠陥と考えられ、電気伝導はその格子欠陥に依存する。さらにイオン結晶における各種の色中心は点欠陥またはその集合体とその主体となっている。本研究ではこのように物性に強く影響する「格子欠陥」に着目し、この格子欠陥が物性に及ぼす影響を評価するだけに留まらず、積極的に格子欠陥を制御・利用することによって、優れた機能性を有する新規な酸化物および窒化物等を創製することを目標とする。

## 2. 研究の方法・内容と共同研究員の役割分担

本共同研究は、酸化物・窒化物等を化学的および物理的手法で研究を続けてきた各研究者が、長年蓄積してきた基礎データを基に新規材料の開発と評価を行うものであり、このような新規材料の合成と物性評価を互いに密接に協力しながら遂行することによって、新規材料を開発するための基礎的・応用的な知見が効率良く収集できるものと期待される。

主な研究テーマと担当者を以下に示す。

- (1) 種々の合成手法を用い格子欠陥を制御した新規酸窒化物の作製（板谷，桑原，赤星）
- (2) 格子欠陥を利用した新規蛍光材料・磁性材料の開発（板谷，黒江）
- (3) レーザーラマン散乱及び蛍光測定を用いた格子欠陥の欠陥準位の研究（黒江，桑原，赤星，板谷）
- (4) 格子欠陥を持つ酸窒化物の低温及び高温領域での電氣的・磁氣的性質の評価（桑原，赤星，板谷）

## 3. 研究の成果

### 3. 1 酸素欠陥を制御したコバルト酸化物の合成と物性

ペロブスカイト型酸化物は、高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果などの多彩な電子物性を示

す代表的な強相関電子系物質である。その電子物性は、酸素原子の欠損による格子欠陥、あるいはAサイト元素（希土類、アルカリ土類元素）や酸素欠陥の不規則配列に起因する格子欠陥などに大きく影響される。試料の作成条件やアニール条件などを工夫し、格子欠陥を減少（規則配列）させることで、電子相転移温度の上昇や、格子の乱れた系ではみられない新しい電子相が出現することなどがしばしばある。最近報告されたペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ は、Aサイト元素（Y / Sr）が規則配列した（Aサイト秩序型）構造を持っており、酸素欠陥（欠損）が結晶格子中に多く存在している。物性に関しては、室温で強磁性を示すなどの興味深い特徴を有している。そこで、我々は $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ に着目し、格子欠陥が電子物性に与える影響について研究を行った。

本研究では、アルゴン中 1100℃から徐冷した試料と、空气中 1100℃から急冷した試料を準備した。これらの試料の酸素欠損量 $\delta$ の制御は、アニール条件（温度、酸素分圧など）を調整することで行った。作成した試料の構造解析は、粉末 X 線回折法を用い、磁化、電気抵抗測定にはカンタムデザイン社製 Physical Property Measurement System(PPMS)を用いた。

図 1 は徐冷により得られたAサイト秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁化の温度変化である。 $\delta = 0.34$ の試料においては、室温以上で強磁性的振る舞いが観測される。磁化は $\delta$ の変化に対して敏感であり、 $\delta$ が0.34からわずかでもずれると、室温強磁性相は急激に押さえられてしまうことがわかる。Aサイト秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0.34$ ) の粉末X線回折パターン（図 2）においては、8° 付近に長周期構造の存在を示すピークが見られる（矢印）。このピークは、他の $\delta$  値を持つ試料のX線回折パターンでは観測されないため、 $\delta = 0.34$ の長周期構造は酸素欠陥の秩序化に起因していることを示している。これらのことから、酸素欠陥の長周期構造（規則配列）はAサイト秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の室温強磁性において重要な役割を果たしていると考えられる。一方、急冷して得られた $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ は単純ペロブスカイト型構造を持っており、Aサイト元素、および酸素欠陥は、結晶格子中に不規則に分布している。この無秩序型構造を持つ $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ においては、室温強磁性相は出現しない。これらの結果は、Aサイト元素の秩序化が酸素欠陥の秩序構造を安定化し、そしてその秩序構造が、Aサイト秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の室温強磁性相のような特殊な電子相を生み出すということを示している。

今後は、室温強磁性の起源を明らかにするため、秩序型、無秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の構造、物性の詳細な比較研究を進めていく予定である。

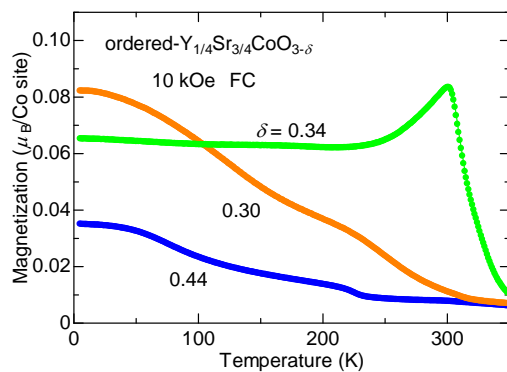


図 1 : Aサイト秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁化の温度変化

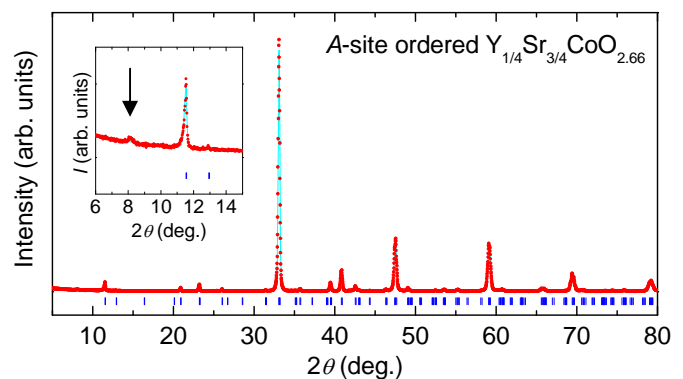


図 2 : Aサイト秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{2.66}$ の粉末X線回折パターン

### 3. 2 格子欠陥の制御によるM-Si-O-N系化合物 (M = アルカリ土類元素) を母体結晶とする新規蛍光材料の開発

白色の発光ダイオード(LED)は青色LEDと、その青色の光を黄色に変換する黄色蛍光体 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG}): \text{Ce}^{3+}$ ) の光を混合して白色を表現しているが、この白色LEDは赤色成分が不足していることが指摘されている。このような状況の中で、最近赤色成分を補い、しかも耐久性を有する蛍光材料として窒化物や酸窒化物に注目が集まっている。特に、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) に関わる化合物は窒化物としては比較的安定で、耐熱性に優れているため、蛍光体母体として期待できる。しかも、この系の化合物に  $\text{Eu}^{2+}$  を付活剤として添加すると、窒素原子による共有結合性の増加によって酸化物よりも発光が長波長側にシフトしやすい。このような窒化物および酸窒化物の候補として種々の化合物の検討が始まっているが、これらの化合物の中でアルカリ土類元素 ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  および  $\text{Ba}$ ) やケイ素は地球上に豊富に存在していることから、これらの元素を含む窒化物や酸窒化物は実用的な見地から材料として有望と判断される。

一方、これらの窒化物や酸窒化物は、天然に存在しない人工鉱石であることもあり、空气中で安定な化合物が少ないうえ、合成手段も十分に確立していないという問題点もある。しかも、これらの母体結晶に対して付活剤を加えるため、格子欠陥などが導入されやすく、それに伴う結晶場の変化によって発光波長がシフトしたり、発光強度が変化したりする場合もある。したがって、このような格子欠陥の存在についても材料設計を行ううえで十分に考慮する必要がある。以上のような背景のもと、本研究では新規 M-Si-O-N 系化合物 (M: アルカリ土類元素) を合成し、それらの蛍光特性を格子欠陥と関連づけて検討することを目的とする。

ここでは、代表例として  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  (Eu: 付活剤) の励起および発光スペクトルを図3に示す。励起スペクトルは 200 ~ 550 nm の範囲においてブロードなスペクトルを観察したが、発光スペクトルは 606 nm にピークが現れた。励起スペクトルはブロードであったが、この現象については、 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  の結晶構造が複雑で、しかも少量の付活剤を含んで種々の経路を経てエネルギー伝達が起こったためと考えられる。一方、発光スペクトルに注目すると、 $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f \rightarrow 5d$  遷移特有のブロードな発光が観察され、 $\text{Eu}^{3+}$  特有の  $4f \rightarrow 4f$  遷移特有の線スペクトルが観察されなかった。このことから、付活剤として添加した  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Eu}^{3+}$  は  $\text{N}_2$  雰囲気中で加熱中に  $\text{Eu}^{2+}$  に還元されたものと推察される。一方、 $\text{Eu}^{2+}$  の付活に伴って発光スペクトルのピークが 606 nm の長波長側に現れた現象は、 $\text{Ca}^{2+}$  サイトにイオン半径の大きな  $\text{Eu}^{2+}$  が置換し、結晶場の状態が変化したためと解釈される。ブラッ

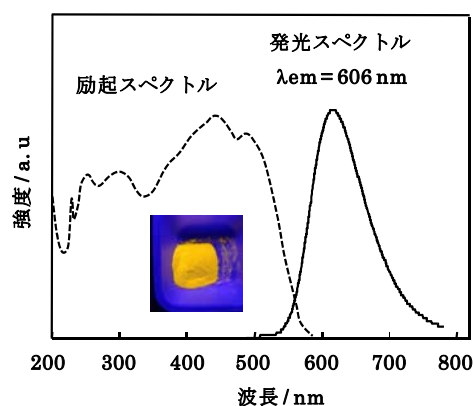


図3  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  の励起・発光スペクトルとブラックライトの照射による発光挙動

クライト（発光波長：360 nm）照射後の  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  の発光色は橙色を示したが（図 3 参照）、この発光は前述の発光スペクトルの結果を反映している。

この例以外にも、付活剤の種類を変えて結晶場の状態を制御ことにより、特徴のある発光特性を有する新規蛍光体の開発が可能になるものと期待される。今後、新規蛍光材料の探索と、格子欠陥の制御によるさらなる発光波長および強度の制御を検討していく予定である。

### 3. 3 コントロールされたスピン欠陥による新規な ferri 磁性体の探索

高度な IT 社会を支える通信技術の一つに「光アイソレータ」がある。これは光を片方向のみに透過させる性質を持ったデバイスで、他の光学素子からの反射光が不安定な動作を引起こすようなデバイス（例：光アンプ、半導体レーザー）を用いる場合には不可欠な技術である。「光アイソレータ」は直線偏光を持った光、偏光板、偏光回転素子を組合わせて作成されるため、偏光回転素子の性質により、光通信に使用される光の波長帯が制限される要因の一つになる。磁化した物質の磁化方向に伝播する透過光の偏光面が物質内で回転することは、ファラデー効果としてよく知られていて、実際の偏光回転素子にも応用されている。この効果は偏光回転素子の厚みと、磁化の大きさと密接にかかわるため、厚い強磁性体を偏光回転素子に利用すると外部から磁場をかけることなく大きな偏光回転角が得られ、応用上大変に都合が良い。しかしながら、現在のところ可視光に対して透明な強磁性体のバルク試料は開発されていなく、薄膜試料として得られているだけである。

最近、反強磁性体のスピン欠陥を利用した ferri 磁性体の光アイソレータへの応用が、真中らによって指摘された [1]。これはペロブスカイト構造を持った反強磁性体  $\text{KNiF}_3$  の磁性を担う  $\text{Ni}^{2+}$  イオンを非磁性の  $\text{Zn}^{2+}$  イオンに置換した時に、非磁性のイオンの周囲に磁性を持ったイオンが配置する傾向にある事を利用している。純粋な  $\text{KNiF}_3$  は低温で、隣接するスピンの全て逆方向を向く反強磁性相を持っているが、非磁性不純物をドーピングした場合には、 $\text{K}(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})\text{F}_3$  と、磁性イオン濃度を  $x$  と表記したときの  $x=0.4\sim 0.6$  の範囲で、自発磁化を持つ ferri 磁性相が低温で観測された。

本研究ではこの自然にコントロールされた  $\text{K}(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})\text{F}_3$  単結晶試料に、機能創造理工学科関根研究室管理のスプリットタイプの超伝導マグネットを用いて 12 T までの磁場中で光学測定（ファラデー回転角測定、光散乱）を行う事を計画している。現在、単結晶試料の光学研磨作業を行っているが、この物質は空気中の水分によって表面が傷むため、光学測定が行えるレベルの結晶を得ることが現在の課題である。

#### 参考文献

- [1] Manaka *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 042501.