

識別番号	P 1 3
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 manganese-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は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 Aサイトの格子欠陥を利用したマンガン酸化物の機能性制御

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機能性を示す代表的な強相関電子系物質である。その機能性は、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機能性が発現することがしばしばある。

本研究対象物質である  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  ( $R$ は希土類) は、Aサイト元素である  $R$ と  $\text{Ba}$  が規則配列した A サイト秩序型構造を持っている。 $R$  をパラメータとする A サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の電子相図においては、強磁性金属相 (FM)、電荷・軌道整列絶縁体相 (CO/OO)、A 型反強磁性相 (AF(A)) が競合し室温付近で多重臨界的挙動を示す (図 1)。このような多重臨界的性質を利用することで、磁場などの外場による電子相間のスイッチングが可能である。A サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  においては、強磁性金属相の下にある A 型反強磁性相を壊し、強磁性金属相—電荷・軌道整列絶縁体相の二重臨界状態を創製することで、磁場による室温巨大応答 (すなわち磁場による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相へのスイッチング) の実現が期待される (図 2)。ペロブスカイト型マンガン酸化物の A 型反強磁性相は、Mn の平均価数が+3.5 以上の領域でしか存在しない。従って、A サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  (Mn の平均価数は+3.5) に電子ドープを行い Mn の平均価数を+3.5 以下にすることで、A 型反強磁性相を壊すことが可能であると考えられる。我々は A サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の A サイトの一部に格子欠陥を導入 (電子ドープ) することで、強磁性金属相—電荷・軌道整列絶縁体相の二重臨界状態の創製を現在試みている。

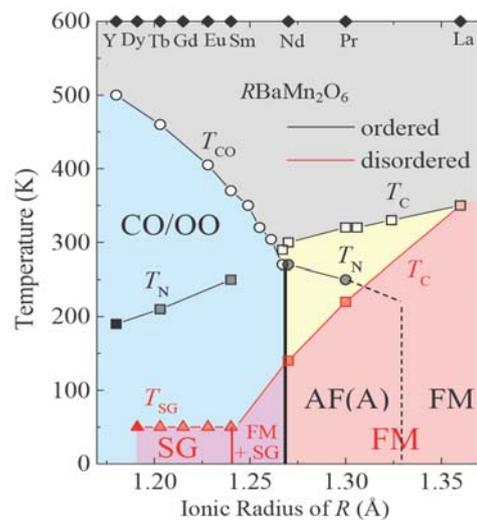


図 1  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の電子相図

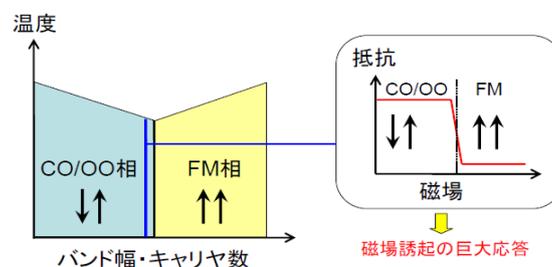


図 2 強磁性金属相 (FM) と電荷・軌道整列絶縁体相 (CO/OO) の二重臨界相図の概念図

### 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。我々のグループでは、赤色成分を補い、しかも耐久性を有する蛍光材料として格子欠陥量の少ない窒化物や酸窒化物に関心を寄せている。昨年度は、M-Si-O-N 系化合物 (M : アルカリ土類元素) の中で、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  化合物を合成し、それらの蛍光特性を検討した。その結果、励起スペクトルは 200 ~ 550 nm の範囲においてブロードであったが、発光スペクトルは 606 nm にピークが現れた(橙色発光に相当)。本年度は、結晶構造中に酸素を含まず、格子欠陥量が少ないと判断される窒化ケイ素カルシウム ( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ) を蛍光体母体を選択し、その合成方法と発光特性を検討した。

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の合成では当研究室で従来から化合物の合成で使用している噴霧熱分解法を利用してまず酸化物粉体を合成し、その酸化物を炭素熱還元窒化法する方法を検討した。なお、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を出発物質に用いた固相反応-還元窒化の結果を基に、還元窒化温度を  $1550^\circ\text{C}$  に、また還元窒化用に混合した炭素量 (m) を 1.5 に設定した。噴霧熱分解法による酸化物粉体の合成は次のように行った。すなわち、 $0.714 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SiO}_2$  を含むコロイダルシリカ、 $0.287 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$  および  $2.86 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Eu}(\text{NO}_3)_3$  の混合水溶液を超音波噴霧し、 $600^\circ\text{C}$  に加熱した電気炉内で熱分解した。得られた粉体を  $800^\circ\text{C}$  で 10 min 熱処理し、 $m = 1.5$  の炭素を混合して成形したのち、 $1550^\circ\text{C}$ 、2 h、 $\text{N}_2$  雰囲気中で炭素熱還元窒化した。得られた  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の単一相について、その励起発光スペクトルを測定すると、励起波長のピークは 371 nm に、また発光波長は 590 nm に現れ、その発光色は橙色を示した(図 1 参照)。

以上の結果から、構成成分を含む水溶液を噴霧熱分解して得た酸化物の還元窒化によって  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の合成が可能となった。なお、引き続き格子欠陥と  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の発光強度の関連性について検討中である。

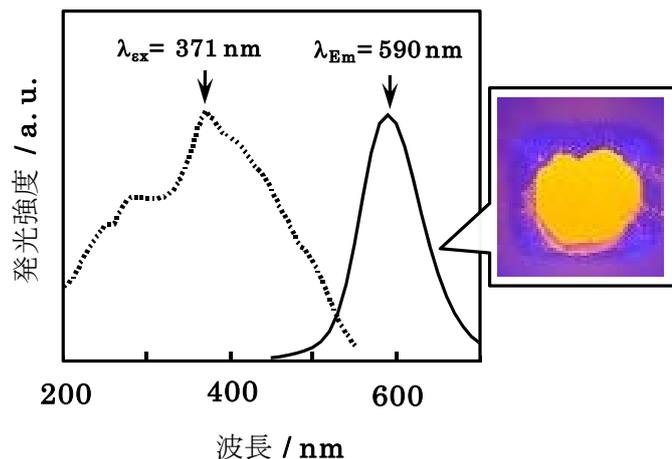
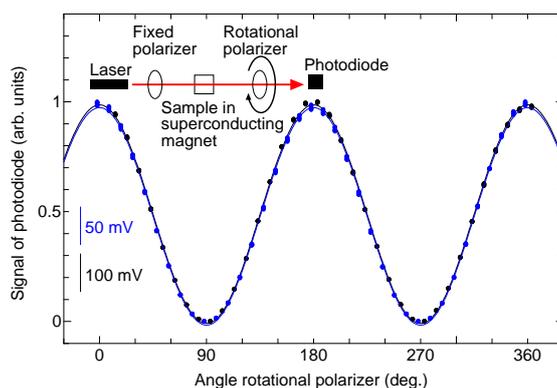


図1  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の励起発光スペクトル  
還元窒化条件 :  $1550^\circ\text{C}$ 、2 h、 $\text{N}_2$  雰囲気中

### 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

近年、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、隣接するスピンが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。この物質は可視光に対して透明であるため、可視光用の光アイソレータへの応用が期待される。

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 までの磁場中での光学測定(ファラデー回転角測定)を行う。今年度はそのための測定系を開発した。



ファラデー回転測定系の模式図と得られたシグナル

測定系は「半導体レーザー」、「固定偏光子」、「超伝導マグネット」、「回転偏光子」、「フォトダイオード(検知器)」からなる。ファラデー回転を精度良く観測するための、測定系の分解能や、その安定性は  $0.1^\circ$  程度である。現在のところ、 $0.5^\circ$  程度の分解能、安定性が得られているが、半導体レーザーの強度揺らぎを考慮する事や、ノイズ対策を徹底することで、更なる分解能、安定性の向上が見込める。

#### 参考文献

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