識別番号　　Ｐ１４

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）

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 have investigated 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 *A*-site-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で、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，金属などの結晶体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プ（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が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）

(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，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気的・磁気的性質の評価（桑原，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ため、応用上の観点からも盛んに研究が行われている。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の乱れに大きく依存する。そのため、格子欠陥を減少（規則配列）させるなど乱れを精密に制御することで、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報告されている。

本研究対象物質である RBaMn$_2$O$_6$（*R* は希土類）は、特定条件下において作製することで、*A* サイト元素である *R* と Ba が規則配列した *A* サイト秩序構造を持つ。*R* のイオン半径をパラメータとする *A* サイト秩序型 RBaMn$_2$O$_6$ の電子相図においては、強磁性金属相、電荷・軌道整列絶縁体相、A 型反強磁性相が競合し室温付近で多重臨界的挙動を示す。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 RBaMn$_2$O$_6$ においては、相転移温度が室温付近であるため記録デバイスなどへの応用化が期待できる。しかし、電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の間に A 型反強磁性相が介在しているため、磁場による絶縁体相から金属相へのスイッチングが実現しない。すなわち、応用化のためには A 型反強磁性相のみを破壊し、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し、磁場による室温巨大応答を実現させる必要がある。本共同研究では、*A* サイト秩序型 RBaMn$_2$O$_6$ の *A* サイトの一部に格子欠陥を意図的に導入することで、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試みた。現在は、*R* を Ba サイトにドープする（R(Ba$_{1-x}R_x$)Mn$_2$O$_6$）ことにより格子欠陥を導入（電子ドープ）している。*R*=Nd とし、*R* のドープ量を増やしていくと、徐々に A 型反強磁性相が破壊されていく様子が観測された（図 1）。また *R* を Nd と Sm で構成し、さらに精密な格子欠陥の制御を行なった R(Ba$_{0.95}R_{0.05}$)Mn$_2$O$_6$（*R*=Nd$_{0.7}$Sm$_{0.3}$）において、室温付近で絶縁体－金属相転移が観測され、超巨大磁気抵抗効果を発現することに成功した（図 2）。現在、この成果を特許に出願中である。

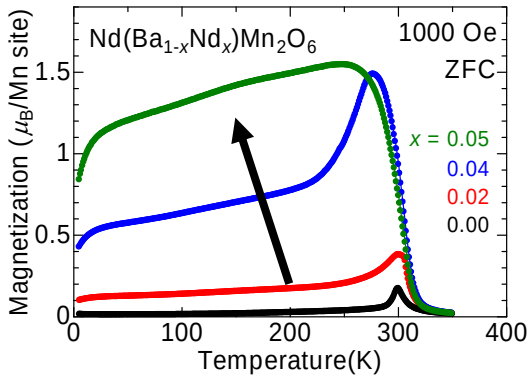

図 1　Nd(Ba$_{1-x}$Nd$_x$)Mn$_2$O$_6$ の磁化の温度依存性

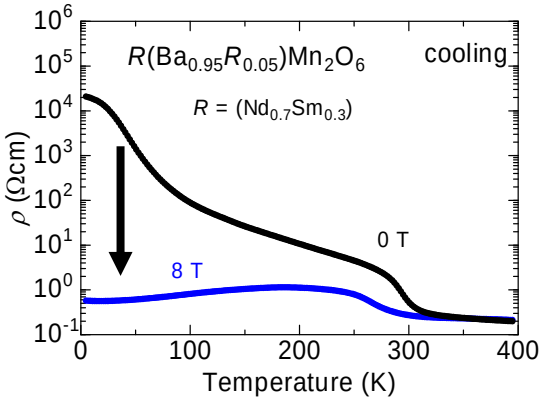

図 2　R(Ba$_{0.95}R_{0.05}$)Mn$_2$O$_6$ *R*=(Nd$_{0.7}$Sm$_{0.3}$)のゼロ磁場及び磁場下での電気抵抗率の温度依存性

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）を母体結晶とする蛍光材料の合成と蛍光特性

新規照明光源として期待されている白色発光ダイオード（白色 LED）について、我々のグループでは、長波長吸収や長波長発光を示し、しかも耐久性を有する蛍光材料（窒化物や酸窒化物）をめざしているが、その際にこれらの諸性質に影響を及ぼす格子欠陥量に関心を寄せている。我々は以前、M-Si-O-N 系化合物（M : アルカリ土類元素）の中で、$(Ca_{1-x}Eu_x)_2Si_3O_2N_4$ 化合物を合成し、それらの蛍光特性を検討したが、昨年度からは、目的成分が原子レベルで均質に分散し、粒子形態の整った蛍光体の新規合成法（噴霧熱分解法の利用）について検討を始めている。昨年度は、Si 源にコロイダルシリカを用いた溶液を噴霧熱分解して合成した酸化物粉体を 1550ºC、2 h、N_2 雰囲気で炭素熱還元窒化すると、格子欠陥量の少ない窒化ケイ素カルシウム（$(Ca_{1-x}Eu_x)_2Si_5N_8$; Eu を付活）が得られることを明らかにした。本年度は、原子レベルで均質に分散するという噴霧熱分解法の特徴を利用した$(Ca_{1-x}Eu_x)_2Si_5N_8$ の低温合成を検討した。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 mol dm^{-3} SiO_2 を含むコロイダルシリカ、0.287 mol dm^{-3} $Ca(NO_3)_2$ および 2.86 × 10^{-3} mol dm^{-3} $Eu(NO_3)_3$ の混合水溶液を超音波噴霧し、600ºC に加熱した電気炉内で熱分解を行った。得られた粉体を 800ºC で 10 min 熱処理し、炭素を混合して成形したのち、この混合物を 900-1500ºC、2 h、N_2 雰囲気で還元窒化した。噴霧熱分解により得た粉体と炭素とを混合し、還元窒化を行った際の温度によって結晶相がどのように変化するか調べた。得られた結果を**図 1** に示す。噴霧熱分解法を利用することによって、1300ºC で $Ca_2Si_5N_8$ の単一相を得ることができた。このような $Ca_2Si_5N_8$ の低温合成は、出発粉体中の成分元素の分散性の良さを反映したものと考えられる。一方、粒子形態については、1100 ºC まで球状の形態を保持していたが、1200ºC では不定形となっていた。 1300ºC で N_2 雰囲気において還元窒化して合成した$(Ca_{1-x}Eu_x)_2Si_5N_8$ 粉体の励起・発光スペクトルを測定した。励起スペクトルは 374 nm に、また発光スペクトルは 588 nm にピークが現われ、橙色発光を示した。

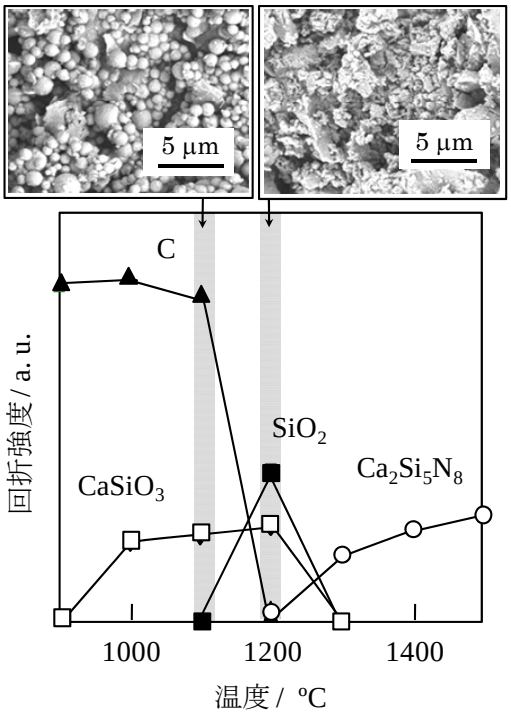

図 1　噴霧熱分解法により得た粉体の結晶相に及ぼす還元窒化温度の影響
還元窒化条件 :2 h, N_2 雰囲気

以上の結果から、新規合成法である噴霧熱分解法を使用することによって、1300ºC 程度の温度で Eu^{2+}付活 $Ca_2Si_5N_8$ を合成できることが分かった。

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

反強磁性体のコントロールされた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を目標として、ファラデー回転角測定による磁化測定システムを開発している。

透明な ferri 磁性体の作成には、ペロブスカイト構造を持った反強磁性体 $KNiF_3$ の磁性を担う Ni^{2+} イオンを非磁性の 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。[1]

本研究ではこの自然にコントロールされた $K(Ni_xZn_{1-x})F_3$ 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。

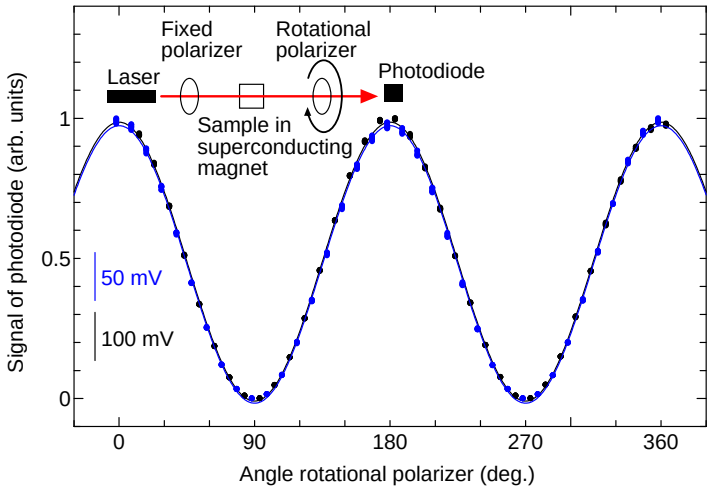

図 1　ファラデー回転測定系の模式図と得られたシグナル

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。昨年度の系では、0.5°程度の分解能、安定性が得られているが、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°程度である。

今年度は分解能、安定性の向上を試みた。一般的に、測定系の検出感度はシグナルとノイズの比 (S/N 比) で決定される。S/N 比を向上させるには

1. 半導体レーザーをハイパワーのものにしてシグナルを大きくする
2. 半導体レーザーの出力を安定さえて強度揺らぎによる
3. 検知器のノイズを抑える

事が有効である。1. に関しては、レーザー光の一部をビーム・スプリッタを用いて取り出し、フォトダイオードで検出し、レーザー素子に流れる電流にフィードバックさせる方法がある。しかし、試料の局所的な温度上昇の問題があるので、今回は行わなかった。2. に関しては半導体レーザーの素子の温度をコントロールする事が有効である。そこで、レーザーを強制空冷することで強度揺らぎを減少させる事を試みたが、結果的に 0.1%の安定性は得られなかった。現在、3. に関して、検知器を冷却することでノイズを減少させる事を試みている。

参考文献：[1] H. Manaka *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 042501.