

識別番号 P 8 2010 年度完了学内共同研究

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（理工学部物質生命理工学科），黒江晴彦（理工学部機能創造理工学科）

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 results of 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、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した。

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してきた各研究者が、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氣的・磁氣的性質の評価（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 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (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 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ 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 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ 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。本共同研究では、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。具体的には、 R を Ba サイトにドーピングする ($R(\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x)\text{Mn}_2\text{O}_6$) ことにより格子欠陥を導入した。その結果、 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 $R(\text{Ba}_{0.95}\text{R}_{0.05})\text{Mn}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Nd}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}$) 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。

さらに本試料が強磁性金属クラスターと反強磁性絶縁体とが二相共存することに着目し、磁場アニールによって二相を制御する実験を行った (図 1)。その結果、アニール磁場の大きさによって磁化の大きさおよび電気抵抗が大きく変化する。強磁性金属クラスターの量をアニール磁場で制御できることを見出した。この現象は Mn 酸化物の B サイト置換物質で見られた磁気リラクサー現象と類似のメカニズムと考えられるが、A サイトへの格子欠陥導入で見られたのは初めてで、純粋な秩序型 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ では見られない興味深い現象である。

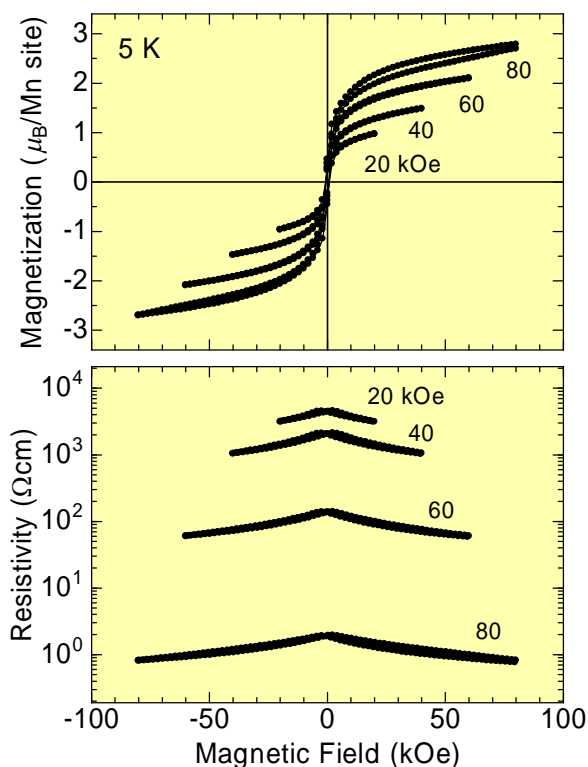


図 1 秩序型 $R(\text{Ba}_{0.95}\text{R}_{0.05})\text{Mn}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Nd}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}$) の M - H 曲線 (上) および ρ - H 曲線 (下) 各磁場を印加後 5K まで磁場中冷却した

3.2 格子欠陥を制御した窒化ケイ素カルシウムの合成と蛍光特性

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発光を示し、しかも耐久性を有する窒化物や酸窒化物系蛍光材料をめざしている。最終年度は、これまで検討してきた $\text{M}\cdot\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{N}$ 系化合物 (M : アルカリ土類元素) の中で共有結合性が強く、発光強度の高い $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($x = 0.01$) の合成に絞り、粒子形態の制御条件について検

討を行った。なお、合成手段には昨年度と同様に、成分を原子レベルで均質に分散可能な噴霧熱分解法と、還元窒化法を組み合わせ用いた。還元窒化を用いる利点は、空気中で不安定な Ca_3N_2 や EuN_x などの出発物質を使用しない点が挙げられる。合成では、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{Si}$ (モル比) が 0.4 になるように調製した水溶液に、窒化ケイ素 (Si_3N_4) を分散させ 600°C で超音波噴霧熱分解した。得られた酸化物粉体と炭素を混合し、所定の温度で 2 h, N_2 雰囲気中で還元窒化した。

噴霧熱分解粉体に対して炭素(理論量の 1.5 倍量)を混合し、 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で還元窒化を行ったところ、 1500°C 以上で $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の単一相が得られた。得られた粉体の SEM 写真を、従来の還元窒化法および Si 源にコロイダルシリカ (CS) を用いて調製した粉体の SEM 写真と合わせて図 3 に示す。Si 源に Si_3N_4 を使用し、噴霧熱分解-還元窒化して得た粉体は、 $2 \mu\text{m}$ 程度の規則的な形状の粒子で構成されていた。一方、各種合成法の最適条件によって得た $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 粉体の励起・発光スペクトルを測定したところ、いずれの場合も励起スペクトルは 370 nm 付近に、また発光スペクトルは 591 nm 付近にピークが現われた(図 4)。YAG: Ce^{3+} に対する相対発光強度は、還元窒化法 (0.494) > 噴霧熱分解-還元窒化法 (0.452; Si 源, Si_3N_4) > 噴霧熱分解-還元窒化法 (0.0371; Si 源, CS) の順になった。ここで示した $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ の発光強度は格子欠陥量とも関連しており、格子欠陥量の少ない粉体ほど高い値を示したものと考えられる。噴霧熱分解-還元窒化法で合成した $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 粉体の相対発光強度は還元窒化法の場合に匹敵する値を示しており、格子欠陥量の少なさを反映しているものと判断される。

以上の結果から、 Si_3N_4 を含む水溶液を噴霧熱分解-還元窒化すると、規則的な形状の $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ が得られることが分かった。

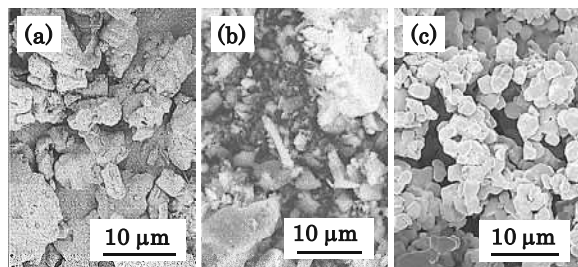


図 3 各種合成法の最適条件により合成した $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 粉体の SEM 写真
 (a) 還元窒化法
 (b) 噴霧熱分解-還元窒化法 (Si 源 : CS)
 (c) 噴霧熱分解-還元窒化法 (Si 源 : Si_3N_4)

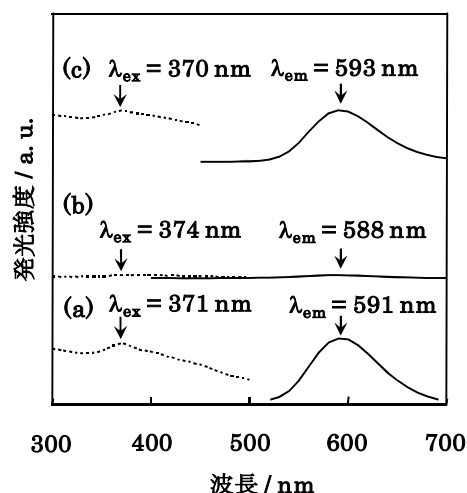


図 4 各種合成法により得た $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 粉体の励起・発光スペクトル
 (a) 還元窒化法
 (b) 噴霧熱分解-還元窒化法 (Si 源 : CS)
 (c) 噴霧熱分解-還元窒化法 (Si 源 : Si_3N_4)

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]

本共同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。最終年度はそのための測定系を開発した。

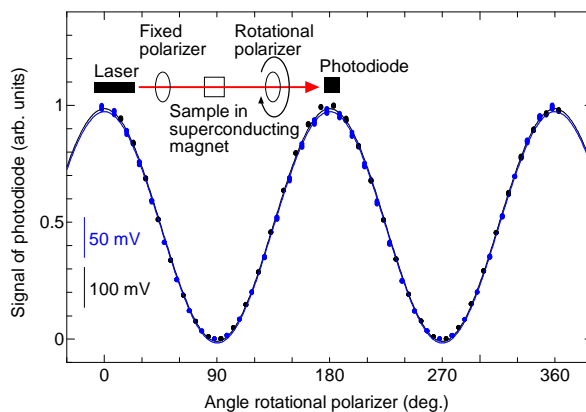


図5 ファラデー回転測定系の模式図と得られたシグナル

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。

最終年度は分解能、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せ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、検知器を冷却したものの、ノイズを減少させる事は出来なかった。

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