



Title	ペロブスカイト型酸窒化物の局所的秩序構造と誘電特性
Author(s)	鱒淵, 友治; Masubuchi, Yuji; 吉川, 信一 他
Citation	日本結晶成長学会誌, 43(3), 176-182 https://doi.org/10.19009/jjacg.43.3_176
Issue Date	2016
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73352
Rights	著作権は日本結晶成長学会にある。
Type	journal article
File Information	JJACG43(3)176.pdf



総合報告

ペロブスカイト型酸窒化物の局所的秩序構造と誘電特性

鱒淵友治^{1*}・吉川信一¹

Locally ordered structure and dielectric property of perovskite type oxynitrides

Yuji Masubuchi^{1*}, and Shinichi Kikkawa¹

Perovskite-type oxynitride, having oxide and nitride ions together in a compound, is a new class of dielectric material. Its dielectric property is related to the anionic configuration of short-range cis-type O/N ordering in crystal structure. Dielectric property including piezoelectric response was found out on its dense sintered ceramics. In this report, our recent studies on perovskite-type oxynitride dielectrics are reviewed with a characterization of crystal structure, development of sintering process and observation of a ferroelectric response in an oxynitride bulk ceramics.

1. はじめに

誘電体や光学材料など我々の身の回りにある無機材料の殆どは金属酸化物であり、機能の高度化や制御のために複数のカチオンの組合せや微量添加が図られている。誘電体においても、PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)や KTN ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$)などカチオンの複合化でその高い機能が得られている。これら単一アニオン化合物に対して、複数のアニオンを含む複合アニオン化合物に近年注目が集まりだしている¹⁻⁶⁾。(公社)日本セラミックス協会秋季シンポジウムでは2011年から特定セッションとして毎年取り上げられている。また欧州のE-MRSでも2013年と2015年のSpring Meetingで複合アニオンに関するシンポジウムが開催されている。複合アニオン化合物のなかでも酸素とともに窒素を含む金属酸窒化物は Si_3N_4 系のサイアロン蛍光体や可視光応答型光触媒など実用上も重要な材料が数々生み出されている材料群である⁷⁻¹⁰⁾。

酸化物イオンと窒化物イオンは単に価数が異なるだけでなく、電気陰性度の違いが金属酸窒化物の電子構造に大きな影響を与える。共有性の高い窒素は金属酸化物において酸素が形成する価電子帯よりも高いエネルギー準位にバンドを形成し、金属酸窒化物は酸化物よりも狭いバンドギャップを有する。たとえば白色の Ta_2O_5 は酸窒化物 TaON で黄色、 Ta_3N_5 で赤色を呈する^{11,12)}。また $(\text{Ca},\text{La})\text{Ta}(\text{O},\text{N})_3$ ペロブスカイトは酸素と窒素の割合で黄色～赤色となることが報告されている¹³⁾。これらは有害な金属を含まない無害顔料として注目されている。狭いバンドギャップは紫外域の光にのみ応答する酸化物光触

媒に可視光応答性を付与するためにも有用であり、亜鉛ガリウム酸窒化物など可視光応答性光触媒が幅広く研究されている^{9,10,14)}。白色LEDに応用される(酸)窒化物蛍光体は発光中心の Eu^{2+} や Ce^{3+} の5d軌道が窒素との共有結合性の効果や結晶場分裂などの結果として低エネルギーシフトし発光波長や励起波長の長波長化が図られている^{7,8)}。

酸窒化物の電気特性に関する研究も盛んにおこなわれており、酸窒化物超伝導体¹⁵⁻¹⁹⁾や巨大磁気抵抗^{20,21)}が報告されている。酸窒化物においては、結合性や価数のみならず2種類のアニオンの配置が、単一アニオン化合物では得られない新しい材料設計指針を物質創製に与える。ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N や BaTaO_2N の優れた誘電性は2種類のアニオンが形成する局所的な窒化物イオンのcis型配置と関連すると考えられている。本報告では、酸窒化物誘電体に関する我々の研究成果を中心に最新の研究事例を紹介する。次節で研究動向に触れた後、中性子回折を用いて明らかになった特徴的なアニオン配置を示し、誘電性との関連を議論する。また、高温で容易に熱分解するペロブスカイト型酸窒化物を焼結する新しいプロセスとそれによって得られた緻密な焼結体を用いて明らかになった誘電特性について報告する。

2. ペロブスカイト型酸窒化物誘電体の研究動向

ペロブスカイト型構造を有する金属酸窒化物はAサイトにアルカリ土類金属や希土類元素、BサイトにはTiやNb、Taなどの遷移金属を含む化合物が多く、それらの合

1 北海道大学 大学院工学研究院 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

1 Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Hokkaido

* Corresponding Author (E-mail: yuji-mas@eng.hokudai.ac.jp)

成研究に関しては 1980 年代以降にフランスのレンヌ大学のグループによって精力的に進められた^{22,23)}。それらの組成は一般的に $AETaO_2N$ や $RETiO_2N$ と表記され (AE : アルカリ土類金属, RE : 希土類元素), B サイト周りの八面体は 4 つの酸化物イオンと 2 つの窒化物イオンで構成される。

ペロブスカイト型酸窒化物の誘電特性は 1995 年に $BaTaO_2N$ の圧粉体で赤外線反射率測定から初めて推定された²⁴⁾。その後, Kim らのグループが 2004 年に $SrTaO_2N$ と $BaTaO_2N$ を NH_3 気流中 1020 °C で加熱した相対密度 55% の試料を用いて数百以上の高い比誘電率が 93 °C から 27 °C の温度域でほぼ一定の値を示すことを報告した²⁵⁾。さらにインピーダンスプロットから見積もられた室温におけるバルクの比誘電率は $SrTaO_2N$ と $BaTaO_2N$ でそれぞれ 2900 と 4900 とされている。しかし, その抵抗率は $10^5 \Omega cm$ であり半導体と絶縁体の中間の値を算出している。さらに誘電損失が約 4.0 と高い値を示したが, これは 45% に達する大きな空隙による外因的な要因が効いていると主張している。一方, $LaTiO_2N$ の焼結は放電プラズマ焼結法を用いることで 75% の密度が達成されている。しかし, 結晶相が一部分解し焼結体は $LaTiO_2N$ と La_2O_3 , TiN の混合物となり電気伝導性が生じた²⁶⁾。

エピタキシャル薄膜を用いた誘電率の評価が幾つか報告された。Kim らは, $SrTiO_3$ (100) 単結晶基板上に $SrRuO_3$ バッファ相を成膜し, その上にパルスレーザー堆積 (PLD) 法で $BaTaO_2N$ 薄膜を成膜した²⁷⁾。その比誘電率は約 220 であり, 上記焼結体の 4900 に比べて一桁以上低い値を報告している。彼らはこの違いを基板材料との格子ミスマッチによるエピタキシャル歪みに起因するとしている。スパッタリング法を用いた $LaTiO_2N$ 薄膜の合成もフランスの研究グループで試みられ, 150 程度の比誘電率と 0.012 の誘電損失が報告されている^{28,29)}。

近年, PLD 法を応用した手法で作製した酸窒化物薄膜で強誘電的挙動が相次いで報告された^{30,31)}。東京大学のグループは窒素プラズマ支援 PLD 法を用いてペロブスカイト型酸窒化物 $SrTaO_2N$ 薄膜を $SrTiO_3$ 単結晶基板上に成膜した³⁰⁾。圧電応答顕微鏡 (PRM) を用いた観察の結果, リラクサー的な挙動を示すマトリクス中の数 10~数 100 nm サイズの微小領域が圧電応答することを示した。この微小領域は直流電場の印加によって強誘電的な挙動が確認され, その比誘電率は約 2000 と見積もられた。第一原理計算を用いた構造の最適化により, 強誘電挙動を示したナノ領域は基板による圧縮応力を受け, 結晶構造は $trans$ 型の O/N 分布を持つ空間群 $P4mm$ と推定されている。しかし, この空間群は従来のペロブスカイト型酸窒化物では適用された化合物はない。

京都大学のグループはオキシ水素化物 $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ を 400 °C 程度の低温でアンモニア処理することで $BaTiO_{2.4}N_{0.4}\square_{0.2}$ 組成を持つペロブスカイト型酸窒化物が得られることを報告した³¹⁾。ここで, $\square$ はアニオン欠損

を意味する。この酸窒化物の圧粉体は室温で第二高調波シグナルを示し, 150 °C でこのシグナルは消失した。高温 XRD 測定により, この温度で $BaTiO_3$ と同様に中心対称性を持たない正方晶ペロブスカイト ($P4mm$) から立方晶へ相転移した。この相転移挙動および含有窒素量の少ないところから, cis 型配位に依らない古典的な強誘電であると思われる。同じグループは LSAT 基板上に PLD 法で成膜した $BaTiO_3$ 薄膜から類似の水素化物を経由することで $BaTiO_{2.4}N_{0.4}\square_{0.2}$ 薄膜を合成し PRM で圧電応答性を確認した。

$SrTaO_2N$ 粉末において, 結晶構造は正方晶系 $I4/mcm$ で cis 型の O/N 分布を取ることが, 我々のグループや他のグループからも報告された^{32,33)}。単結晶基板上にエビタキシャル成長した薄膜は異種基板材料による格子ミスマッチなどが局所的な結晶構造や電気特性に影響する。ペロブスカイト型酸窒化物の本質的な物性を明らかにするには, バルク焼結体を用いた物性評価が求められた。窒化ケイ素 Si_3N_4 の焼結においては高温焼結時の窒素放出が問題となる。酸窒化物でも大気中の焼結では窒素を放出することで容易に化学組成が変化し, 単純に焼結温度を上げるだけでは緻密化しない。我々のグループではこれを克服する酸窒化物の新しい焼結プロセスを開発した。焼結プロセスの詳細は第 4 章で紹介する。次章ではペロブスカイト型酸窒化物に特徴的な O/N の局所的な規則化構造について紹介する。

3. ペロブスカイト型酸窒化物の局所的秩序構造

ペロブスカイト型タンタル酸窒化物 $BaTaO_2N$ と $SrTaO_2N$ はそれぞれ空間群 $Pm\cdot3m$ と $I4/mcm$ であり, 中心対称性を有することが報告されていた²⁵⁾。通常の金属酸化物誘電体と同様の考え方では, 大きな比誘電率の発現に必要な自発分極が生じない。実測された誘電率を理解するために, 局所的な分極構造の存在が理論・実験の両面で進められた。我々のグループでは, 特に正方晶 $I4/mcm$ をとる $SrTaO_2N$ が構造中に 2 種類の非等価なアニオンサイトを有し, O/N のサイト占有率や原子変位など局所的な規則化に起因した特異的な構造が観察できると考えた³²⁾。中性子回折を用いて決定した $SrTaO_2N$ の結晶構造を Fig. 1 に示す。ペロブスカイト型 $SrTaO_2N$ では, B サイトカチオンの周りで酸化物イオンと窒化物イオンは統計的に分布するのではなく, 二つのサイトに特徴的な割合で分布する。構造解析は既報の構造モデルと同じ正方晶 $I4/mcm$ で精密化でき, TaO_4N_2 八面体における頂点の $4a$ サイトを O/N が 0.50/0.50 の割合で, 平面内の $8h$ サイトを 0.75/0.25 の割合で占有した。この特徴的な占有率は Ta^{5+} の周りに cis 型に配位した O_4N_2 八面体が形成されることを意味している。この cis 型に配位した酸化物イオンと窒化物イオンによって, TaO_4N_2 八面体は極性を持つことが明らかである。さらに Fig. 1(a) に示すように, $4a$ サイトの原子変位パラメータが c 面内で異常に

大きく、一方の $8h$ サイトの原子変位は小さい。O/N の *cis* 型配置と大きな原子変位は、 TaO_4N_2 八面体が互いにチルトしながら、頂点の $4a$ サイトを共有して c 軸方向に八面体鎖を形成することを示している。この一次元鎖を O/N の分布も含めて記述すると Fig. 1(b)になる。窒化物イオンの *cis* 型配置が TaO_4N_2 八面体の傾斜構造を誘起し、局所的な歪構造とそれによる分極を形成すると考えられる。しかし、この歪構造は長距離的な秩序は持たないと考えられ、平均構造として中心対称性の正方晶 $I4/mcm$ 構造が満たされる。実際、Yang らは SrTaO_2N の電子線回折パターンに平均構造の $I4/mcm$ では現れない微弱な回折スポットを観察し、その起源を短距離的な O/N 配置の秩序化としている³³⁾。

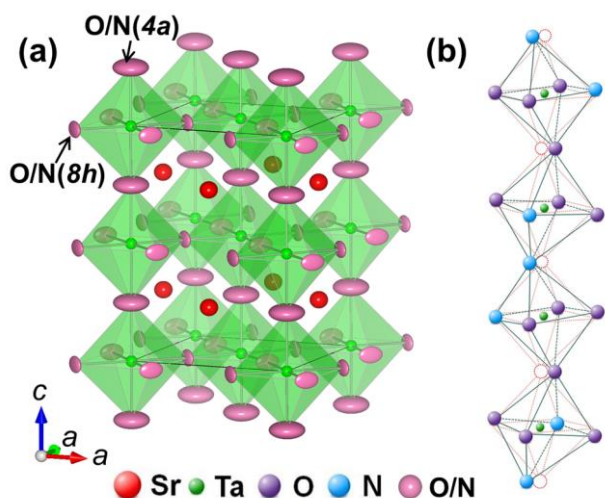


Fig. 1 Crystal structure of SrTaO_2N as derived from neutron diffraction data³²⁾. (a) Refined structure showing the anisotropic displacement parameters as the ellipsoids. (b) Schematic image of linearly connected TaO_4N_2 octahedra with anisotropic displacement.

このような TaO_4N_2 八面体における O/N の *cis* 型配列は、 BaTaO_2N および SrTaO_2N について第一原理計算を用いたエネルギー的に安定な原子配置の計算によって確認された³⁴⁾。どちらの化合物にも二種類の類似した O/N 秩序構造が存在し、*cis* 型配列に関連して時計回りと反時計回りの二種類の Ta-N-Ta-N-のらせん鎖が存在した (Fig. 2)。二つのらせん鎖構造は互いに高速でスイッチング可能であり、*cis* 型 TaO_4N_2 八面体の短距離秩序を維持した中心対称性の平均構造となる。この短距離秩序は O/N 配列に起因した永久双極子を持っており、高速で分極方向が反転し誘電性が発現する。この局所的な分極構造はリラクサー型酸化物固溶体に見られる化学的不均一性は必要とせず、ペロブスカイト型酸窒化物の O/N 分布に起因する点が興味深い。

同様の O/N 分布は同じ d^0 電子配置の Ti^{4+} を含むペロブスカイト型 LaTiO_2N でも確認された³⁵⁾。 LaTiO_2N の結

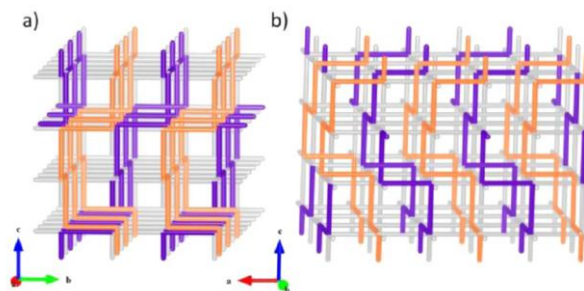


Fig. 2 Two kinds of Ta-N- chain motifs in SrTaO_2N structure as observed from two directions³⁴⁾.

晶構造は主に斜方晶系 $Imma$ と三斜晶系 $I-1$ (空間群としては $P-1$ (空間群番号=2) だが、ペロブスカイト構造単位を表現するため、本稿では $I-1$ として表記する) の構造モデルが提案されていた^{36,37)}。前者では二つあるアニオンサイトを O/N が統計的に分布する構造モデルであり³⁶⁾、後者では冷却条件によって三つのアニオンサイトの O/N 分布に偏りが生じることが報告されていた³⁷⁾。我々のグループでは、J-PARC の超高分解能中性子回折計 (Super-HRPD) を用いて測定した回折データを元に LaTiO_2N の構造を精密化した。 LaTiO_2N の回折線に見られたわずかなスプリットは空間群 $I-1$ (三斜晶) の構造モデルで良く再現でき、三つのアニオンサイトはそれぞれ、およそ $\text{O/N (1)} = 0.75/0.25$, $\text{O/N (2)} = 0.5/0.5$, $\text{O/N (3)} = 0.75/0.25$ の割合で酸化物イオンと窒化物イオンに占有された。これは SrTaO_2N の c 軸方向に連結した *cis* 型配列の TaO_4N_2 八面体鎖に対して、 LaTiO_2N では O/N (2) サイトを頂点とした TiO_4N_2 八面体鎖が形成されていることに対応する。さらに O/N (2) サイトの原子変位パラメータは他の二つのサイトに対して 1.5 倍程度の値を有し、 LaTiO_2N の TiO_4N_2 八面体が SrTaO_2N における TaO_4N_2 八面体と同様に *cis* 型の O/N 配列を有し局所的に八面体が傾斜した構造を持つと考えられた。また、この局所構造は LaTiO_2N の La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換し、O/N 比を変化させた $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.2}\text{N}_{0.8}$ でも O/N (1) , O/N (3) サイトの N 含有量が減少した程度でほぼ *cis* 型配列が保持されることも分かっている。ペロブスカイト型 NdVO_2N でも d^1 電子配置をもつ V^{4+} イオン周りで O_4N_2 の *cis* 型の局所構造が報告されている³⁸⁾。

アニオンサイトに欠損を有するペロブスカイト型 $\text{BaTiO}_{2.4}\text{N}_{0.4}\square_{0.2}$ 酸窒化物はオキシヒドライド $\text{BaTiO}_{2.2}\text{H}_{0.6}$ を 500°C 以下の低温で NH_3 気流中熱処理することで得られる。その O/N/ $\square$ 分布は正方晶系 $P4mm$ 格子中の二つのアニオンサイトで等しく、統計的に分布し、 SrTaO_2N とは異なることが中性子回折を用いた構造解析から示されている³¹⁾。このヒドライドイオン (H^-) $\rightarrow$ 窒化物イオン (N^{3-}) の交換反応では電気的中性を保つためアニオン欠損が同時に含まれる必要があり、アニオン欠損を介した N^{3-} の移動を促進し H^- との完全な交換を可能にしたと考えられている。

4. ペロブスカイト型酸窒化物の焼結プロセスと誘電性の評価

ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N および BaTaO_2N 誘電体では焼結時に含有窒素の一部分を失い導電化してしまう。まずこれらの熱安定性を評価した^{39,40}。Fig. 3 は SrTaO_2N を He および N_2 気流中で加熱した時の熱重量曲線 (TG) と He 気流中で測定した質量 $m = 28$ (N_2 に相当) の質量分析曲線 (MS) を示す。He 気流中で SrTaO_2N は約 950 °C と 1200 °C の 2 段階で N_2 ガスを放出して重量減少した。各段階の結晶相を調べたところ、一段階目の重量減少後はペロブスカイト型構造を保ったが、1200 °C 以降の重量減少でペロブスカイト構造は殆ど分解し、複金属酸化物やタンタル窒化物などの混合物となった。一方、 N_2 雰囲気では 2 段階目の重量減少が抑制され、1550 °C の TG 分析後は一部の Sr が欠損した TaN 系不純物がわずかに生成したものの、ほぼペロブスカイト構造を保った³⁹。TG 曲線の重量減少量から算出したペロブスカイト相の化学組成はおよそ $\text{SrTaO}_2\text{N}_{0.7}\square_{0.3}$ となった。

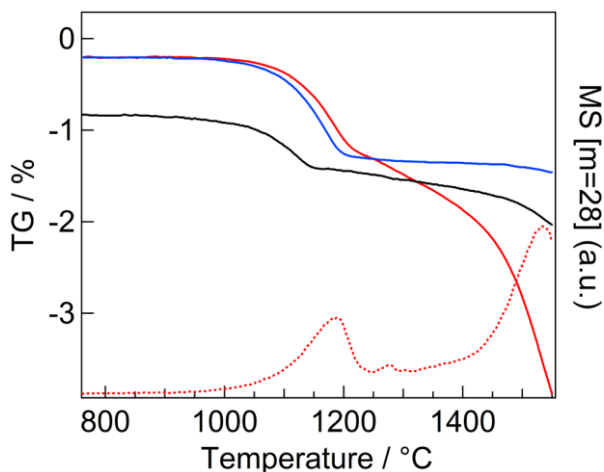


Fig. 3 TG curves for SrTaO_2N powder in He (red), and N_2 (blue) and that for BaTaO_2N in N_2 (black). The dotted red line indicates nitrogen evolution detected in mass spectrometer for SrTaO_2N in He gas^{39,40}.

BaTaO_2N の熱分解は SrTaO_2N よりも 150 °C ほど低い 800 °C から生じ、 N_2 雰囲気では $\text{BaTaO}_2\text{N}_{0.85}\square_{0.15}$ 組成のペロブスカイト構造が高温まで保持された⁴⁰。 SrTaO_2N と BaTaO_2N の熱安定性の違いは Ba 系化合物の低い結晶格子エンタルピーに関連すると思われる。イオン性の化合物は同型構造であれば、半径の大きなイオンを含む結晶の格子エネルギーがより低下する。

SrTaO_2N の焼結は、焼結助剤 SrCO_3 の添加と、高温焼結後の NH_3 気流中での再窒化処理で達成された^{41,42}。 N_2 雰囲気中で SrTaO_2N を加熱すると、窒素の放出と同時に Sr もわずかに損失し、微量の TaN 系不純物が生じた。 SrTaO_2N に少量の SrCO_3 を焼結助剤として加えて窒素雰

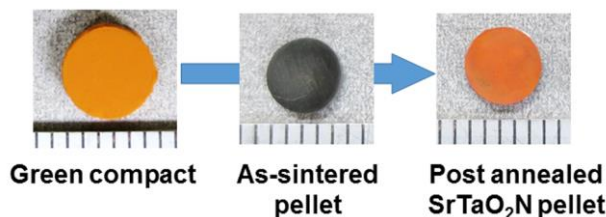


Fig. 4 SrTaO_2N bulk samples obtained at each sintering step.

囲気中 1400 °C で 6 時間焼結すると、Fig. 4 のように元来オレンジ色の SrTaO_2N 圧粉体は窒素を部分的に放出して黒色化し電気伝導性を示すようになる。相対密度が約 80% 程度の焼結体は再度 NH_3 気流中でアニールすることで、内部まで再窒化することが可能で、元のオレンジ色を回復し絶縁体化する。化学組成が内部まで SrTaO_2N に戻り絶縁体化した試料 (相対密度: 約 85%) の比誘電率は室温で約 450 であり、誘電損失も 0.1 以下の小さな値を示した。それらの数値は測定周波数や 150 °C までの測定温度で殆ど変化しなかった⁴²。

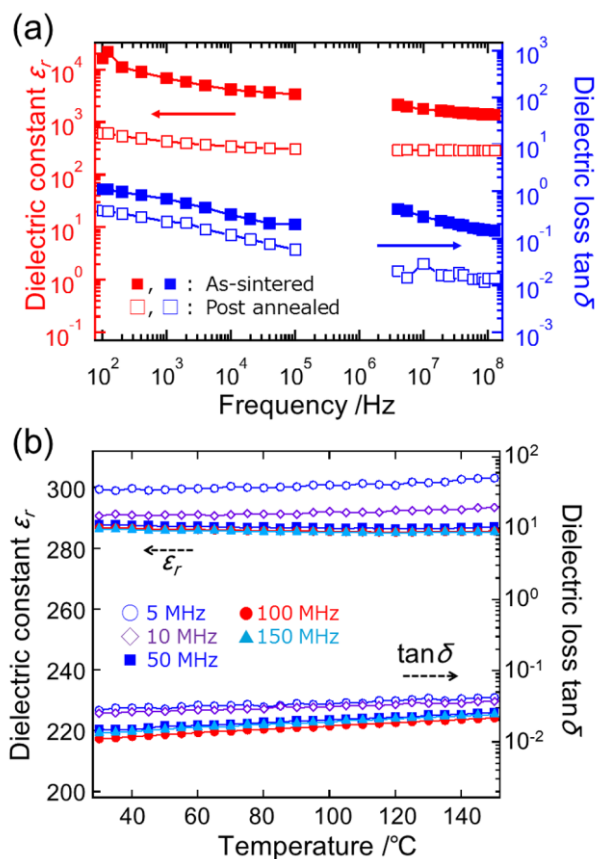


Fig. 5 (a) Relative permittivity (red) and dielectric loss (blue) for as-sintered $\text{BaTaO}_2\text{N}_{0.85}\square_{0.15}$ ceramics (filled symbols) and the post annealed BaTaO_2N ceramics (open symbols). (b) Temperature dependences of relative permittivity and dielectric loss for the post annealed BaTaO_2N ceramic having a relative density of 73%⁴⁰.

BaTaO_2N でも SrTaO_2N と同様に少量の BaCO_3 を焼結助剤に加え、窒素雰囲気中で焼結した黒色焼結体を再度 NH_3 気流中でアニールすることで BaTaO_2N 組成の焼結体が得られた⁴⁰⁾。 BaTaO_2N は SrTaO_2N よりも 50～100 °C ほど低い温度で緻密化が進行し、同じ焼結温度でも短時間での焼結が可能であった。1400 °C で 3 時間焼結し、 NH_3 中のアニール処理で再窒化した焼結体は相対密度が 73% に達した。焼結直後は一部の窒素を放出した $\text{BaTaO}_{2.85}\text{N}_{0.15}$ であり、数 MΩ の抵抗値を示し、高い誘電損失と伝導電子に起因すると思われる 10,000 近い高い比誘電率を示した (Fig. 5(a))。 NH_3 気流中でポストアニール処理すると、焼結体内部まで赤色に戻り、化学組成もほぼ BaTaO_2N となった。ポストアニールによって、抵抗値は増加し絶縁体化するとともに、比誘電率はおおよそ 620 (100 Hz) となった (Fig. 5(a))。この時の誘電損失は 0.4 以下の小さな値を示した⁴⁰⁾。同程度の緻密度の SrTaO_2N 焼結体 (相対密度: 77%) は約 300 の比誘電率を示す。 BaTaO_2N 焼結体の比誘電率と誘電損失は室温～150 °C の温度範囲で殆ど変化なく (Fig. 5(b))、この温度範囲で構造相転移など生じず、O/N の cis 型局所構造にも大きな変化が起きていないことを示唆している。

アニオン欠損を持つ焼結体は黒色化し電気伝導性を示す。化学組成を量論比である AETaO_2N に戻すためには NH_3 気流中でのアニール処理が欠かせない。内部まで NH_3 を到達させるためにはある程度の空隙を持った組織が必要となり、最高でも 85% 程度の相対密度の焼結体し

か得られない。しかし、緻密な $\text{SrTaO}_2\text{N}_{0.7}\text{O}_{0.3}$ 黒色焼結体でも、 NH_3 気流中で窒化することでその最表面のみを SrTaO_2N とすることは可能であり、緻密なバルク焼結体としての誘電性が評価できると考えた⁴³⁾。窒素雰囲気中 1450 °C で 3 時間焼結した $\text{SrTaO}_2\text{N}_{0.7}\text{O}_{0.3}$ はその相対密度がおおよそ 95% まで達した。この緻密な黒色焼結体を 950 °C で 12 時間 NH_3 気流中窒化すると表面は元来のオレンジ色に戻ることが可能で、Fig. 6(a) の破断面の光学顕微鏡観察からその厚みはおおよそ 8 μm であった。さらにその再窒化相の格子定数は $a = 0.7501$ nm, $c = 0.8079$ nm となり、中性子回折を用いて解析した SrTaO_2N の格子定数とほぼ一致した⁴³⁾。表面層の誘電性を評価するため、アニール後の緻密な焼結体を Fig. 6(b) の様に斜めに研磨し、表面層をむき出しにして、圧電応答顕微鏡 (PRM) で測定した。測定に先立ち、試料の 10×10 μm の領域に Fig. 6(c) のパターンで -10 V と +10 V で分極処理した。残留分極による変位を PRM で観察すると、分極処理したパターン通りの像が得られた (Fig. 6(c))。PLD 法で合成した SrTaO_2N 薄膜は、リラクサー的な誘電挙動を示すマトリクス中に強誘電的なナノドメイン構造が少量存在することを報告した。しかし、同程度の分解能で圧電応答を調べても一様で均一な応答を示したことから、当グループが作製した SrTaO_2N の緻密な焼結体表面は、組成や結晶構造が均一であり、 SrTaO_2N 焼結体のバルク試料で初めて圧誘電性を観察した⁴³⁾。剥離した表面層を用いて測定した比誘電率の値は 10²～10⁴ Hz の周波数域

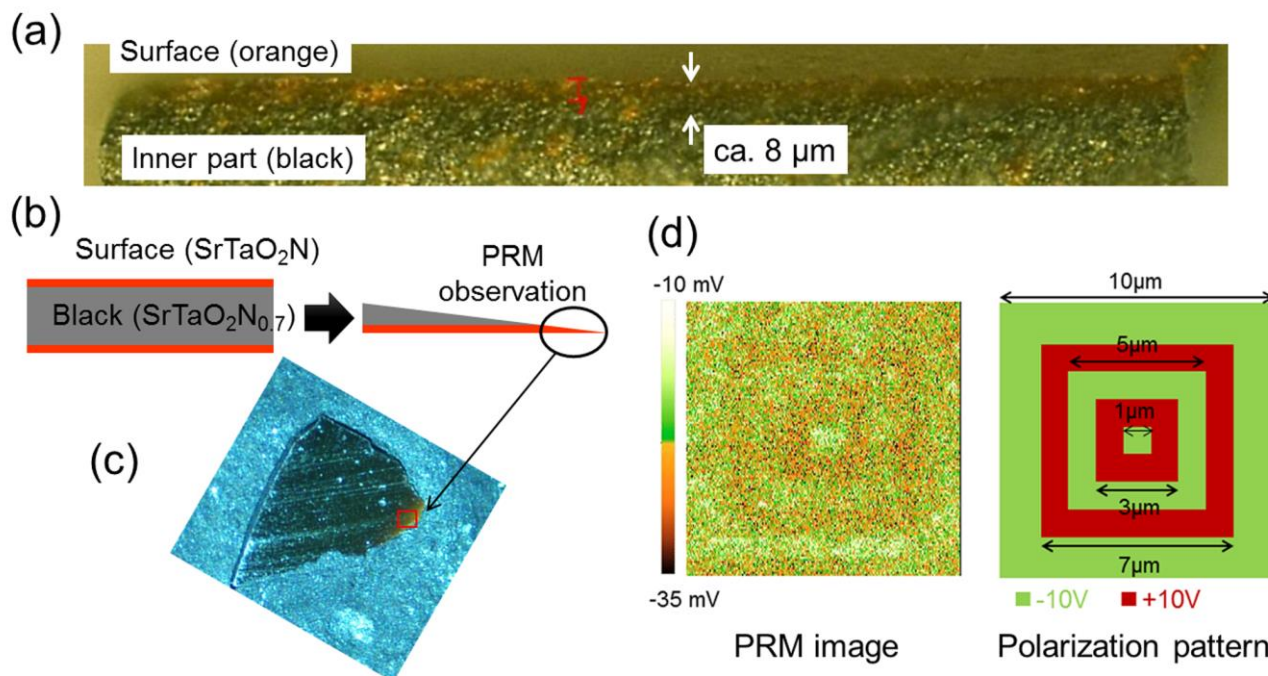


Fig. 6 Sample preparation and piezoresponse microscope (PRM) observation⁴³⁾. (a) Cross section of a SrTaO_2N ceramics postannealed in NH_3 flow. Orange surface layer has an 8 μm of thickness. (b) PRM sample preparation from the postannealed SrTaO_2N by inclined slice and polish. (c) Optical image of the PRM sample and observation area (red square). (d) PRM image and the corresponding polarization pattern.

でおおよそ 1500~600 の値を示し、約 85%の相対密度を持つ SrTaO₂N 焼結体で得られた比誘電率 450 の数倍の値となった。

緻密な焼結体表面に作製した SrTaO₂N 層はエピタキシャル膜とは異なり基板材料による応力は受けていない。SrTaO₂N 焼結体の再窒化相の格子定数はバルク粉末とほぼ同じ値を有しており、O/N アニオンはバルク粉末と同様の正方晶 *I4/mcm* 格子で cis 型配列を有すると考えられる。DFT 計算によると SrTaO₂N は二種類の -Ta-N- の cis 配列鎖が構造中に安定に存在し、両者は高速で反転可能であることが示された³⁴⁾。低エネルギーで容易に分極方向を反転することが可能であり、リラクサー的な誘電挙動を示すと予想している。我々の圧電応答の観察は SrTaO₂N 焼結体では初めての結果であり、酸化物誘電体でなされてきたような、緻密化や粒径制御などの微細組織制御や分極時の結晶構造の解析など、今後の更なる研究が求められる。

5. まとめ

本稿では、新たな非鉛誘電体として重要なペロブスカイト型酸窒化物誘電体について、最新の研究状況を我々の研究成果を中心に紹介した。SrTaO₂N や LaTiO₂N の結晶構造は B サイトイオン周りに形成される局所的な cis 型の O/N 配列で特徴付けられ、これが誘電性発現に寄与していると考えられる。一方で、緻密な焼結体を用いた物性の評価にも大きな進展があり、SrTaO₂N セラミックスの強誘電的な挙動を初めて明らかにした。このように、目覚ましい展開を見せている酸窒化物誘電体であるが、窒素放出温度以下での低温焼結プロセスの開発や分極時の結晶構造の解明、応用分野の提言に繋がる誘電特性の理解など、今後の更なる研究開発が必要である。

近年様々な展開を見せている酸窒化物の研究は蛍光体や光触媒、誘電体など日本の研究者が世界をリードしている状況である。2017 年 8 月には(酸)窒化物の国際会議 (ISNT2017) を我々のグループがホストとして、日本(北海道大学)で初めて開催する。本報告を読み、酸窒化物に興味を持っていただいた方にはぜひ参加をお勧めする。

6. 参考文献

- 1) F. Tessier, P. Maillard, F. Chevre, K. Domen, and S. Kikkawa: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 1.
- 2) S. G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Muller, A. Reller, and A. Weidenkaff: *Prog. Solid State Chem.*, **37** (2009) 173.
- 3) S. Kikkawa, T. Motohashi, and Y. Masubuchi: *Ceram. Trans.*, **216** (2010) 105.
- 4) 吉川信一: マテリアルインテグレーション, **24** (2011) 37.
- 5) Y. Masubuchi, S.-K. Sun, and S. Kikkawa: *Dalton Trans.*, **44** (2015) 10570.
- 6) S. Kikkawa, and Y. Masubuchi: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **21** (2014) 308.
- 7) R.-J. Xie and N. Hirosaki: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8** (2007) 588.
- 8) R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, and N. Kimura: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** (2008) 144013/1.
- 9) K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, T. Inoue, H. Kobayashi, and K. Domen: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 20504.
- 10) K. Maeda and K. Domen: *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 7851.
- 11) E. Orhan, F. Tessier, and R. Marchand: *Solid State Sci.*, **4** (2002) 1071.
- 12) R. Pastrana-Fábregas, J. Isasi-Marín, and R. Sáez-Puche: *J. Mater. Res.*, **21** (2006) 2255.
- 13) M. Jansen, and H. P. Letschert: *Nat.*, **404** (2000) 980.
- 14) S. Ida, Y. Okamoto, M. Matsuka, H. Hagiwara, and T. Ishihara: *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 15773.
- 15) Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa: *J. Solid State Chem.*, **183** (2010) 1710.
- 16) Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, T. Moriga, K. Murai, and S. Kikkawa: *J. Solid State Chem.*, **184** (2011) 2061.
- 17) Y. Masubuchi, C. Yamakami, T. Motohashi, and S. Kikkawa: *Chem. Lett.*, **40** (2011) 1238.
- 18) Y. Ohashi, Y. Masubuchi, D. Venkateshwarlu, V. Ganesan, J. V. Yakhmi, T. Yoshida, and S. Kikkawa: *J. Solid State Chem.*, **210** (2014) 238.
- 19) Y. Kitahara, Y. Masubuchi, T. Motohashi, and S. Kikkawa: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35** (2015) 3349.
- 20) A. B. Jorge, J. Oro-Sole, A. M. Bea, N. Mufti, T. T. M. Palstra, J. A. Rodgers, J. P. Attfield, and A. Fuertes: *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 12572.
- 21) A. Fuertes: *Dalton Trans.*, **39** (2010) 5942.
- 22) R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, and P. Verdier: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8** (1991) 197.
- 23) R. Marchand, F. Pors, and Y. Laurent: *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991) 553.
- 24) X. Guin, R. Marchand, Y. Laurent and F. Gervais: *Solid State Commun.*, **93** (1995) 857.
- 25) Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, and C. W. Tai: *Chem. Mater.*, **16** (2004) 1267.
- 26) D. Li, W. Li, C. Fasel, J. Shen, and R. Riedel: *J. Alloys Compds.*, **586** (2014) 567.
- 27) Y.-I. Kim, W. Si, P. M. Woodward, E. Sutter, S. Park, and T. Vogt: *Chem. Mater.*, **19** (2007) 618.
- 28) Y. Lu, A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V.

- Vigneras, J.-C. Carru, and A. Sharaiha: *Thin Solid Films*, **520** (2011) 778.
- 29) C. Le Paven, L. Le Gendre, R. Benzerga, F. Chevre, F. Tessier, S. Jacq, S. Traore-Mantion, and A. Sharaiha: *J. Cryst. Growth*, **413** (2015) 5.
- 30) D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii, H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikuhara, and T. Hasegawa: *Sci. Rep.*, **4** (2014) 4987/1.
- 31) T. Yajima, F. Takeiri, K. Aidzu, H. Akamatsu, K. Fujita, W. Yoshimune, M. Ohkura, S. Lei, V. Gopalan, K. Tanaka, C. M. Brown, M. A. Green, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, and H. Kageyama: *Nat. Chem.*, **7** (2015) 1017.
- 32) Y.-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** (2011) 581.
- 33) M. Yang, J. Oro-Sole, J. A. Rodgers, A. B. Jorge, A. Fuertes, and J. P. Attfield: *Nat. Chem.*, **3** (2011) 47.
- 34) Y. Hinuma, H. Moriwake, Y.-R. Zhang, T. Motohashi, S. Kikkawa, and I. Tanaka: *Chem. Mater.*, **24** (2012) 4343.
- 35) D. Habu, Y. Masubuchi, S. Torii, T. Kamiyama, and S. Kikkawa: *J. Solid State Chem.*, **237** (2016) 254.
- 36) M. Yashima, M. Saito, H. Nakano, T. Takata, K. Ogisu, and K. Domen: *Chem. Commun.*, **46** (2010) 4704.
- 37) D. Logvinovich, L. Bocher, D. Sheptyakov, R. Figi, S. G. Ebbinghaus, R. Aguiar, M. H. Aguirre, A. Reller, and A. Weidenkaff: *Solid State Sci.*, **11** (2009) 1513.
- 38) J. Oro-Sole, L. Clark, W. Bonin, J. P. Attfield, and A. Fuertes: *Chem. Commun.*, **49** (2013) 2430.
- 39) D. Chen, D. Habu, Y. Masubuchi, S. Torii, T. Kamiyama, and S. Kikkawa: *Solid State Sci.*, **54** (2016) 2.
- 40) A. Hosono, S.-K. Sun, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** (2016) 3341.
- 41) Y.-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012) 1269.
- 42) S.-K. Sun, Y.-R. Zhang, Y. Masubuchi, T. Motohashi, and S. Kikkawa: *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** (2014) 1023.
- 43) S. Kikkawa, S.-K. Sun, Y. Masubuchi, Y. Nagamine, and T. Shibahara: *Chem. Mater.*, **28** (2016) 1312.