



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                    |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Study on Microcrystals and Ceramics of Ferroelectric BaTaO <sub>2</sub> N Oxynitride Perovskite [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 細野, 新                                                                                                                                                              |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                              |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                                                             |
| Dissertation Number | 甲第14024号                                                                                                                                                           |
| Issue Date          | 2020-03-25                                                                                                                                                         |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/78314">https://hdl.handle.net/2115/78314</a>                                                                                  |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                            |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                    |
| File Information    | Akira_HOSONO_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                                                 |



# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称    博士（工学）    氏名    細野   新

## 学 位 論 文 題 名

Study on Microcrystals and Ceramics of Ferroelectric BaTaO<sub>2</sub>N Oxynitride Perovskite  
(ペロブスカイト型酸窒化物強誘電体 BaTaO<sub>2</sub>N の微結晶と焼結体に関する研究)

近年の目覚ましい情報通信速度の向上や自動車用インバータの動作周波数の増加により、電子部品の集積化、動作の高周波数化が進んでいる。これにより電気回路が熱を溜め込むことや高周波動作による絶縁破壊が将来的な懸念点とされており、特にコンデンサや電波フィルタとして利用されている強誘電体材料には幅広い温度や周波数で性能が安定していることが求められる。この要求を満たす材料としてリラクサ強誘電体が注目されている。典型的なリラクサ強誘電体は、化学組成の不均一性に由来する微小な分極領域(Polar nano regions, PNRs)を含む金属酸化物である。それらは PNRs が広い温度及び周波数域で電場に応答するため、固有の温度で自発分極を失う強誘電構造相転移を起こす強誘電体と比べて、高温での物性値が安定していることが特徴である。

一般的に金属酸窒化物等の共有結合性結晶は、高温域で酸化物よりも性能が安定していることが知られている。特に BaTaO<sub>2</sub>N や SrTaO<sub>2</sub>N 等のペロブスカイト型酸窒化物は、TaO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 八面体における cis 型と呼ばれる非対称な局所アニオン配位構造に由来する PNRs を含むリラクサ強誘電体であることが、粉末の結晶構造解析や第一原理計算から予想されている。無機化合物の電気物性の評価には緻密な焼結体や単結晶、薄膜が必要であるが、過去の SrTaO<sub>2</sub>N の研究から、ペロブスカイト型酸窒化物は熱安定性が低いことが明らかになっており、絶縁性の優れた焼結体や単結晶の作製が困難であった。故に信頼性の高い電気物性の知見が得られておらず、強誘電性の有無も結論づけられていない。本研究は BaTaO<sub>2</sub>N の焼結体や微結晶を作製し、物質本来の誘電率及び圧電性を測定することを目的とする。また、それらの物性と結晶構造学上の知見を組み合わせ、強誘電性の起源を考察した。

本論文は8つの章から成り、第1章では基本的な誘電性、焼結の理論やこれまでになされてきた酸窒化物の研究についてまとめた。

第2章では BaTaO<sub>2</sub>N の結晶構造を再検討した。従来、BaTaO<sub>2</sub>N の結晶構造は対称心を有する *Pm-3m* の空間群とされてきた。一方で第一原理計算ではその最安定な構造は cis 型のアニオン配位構造をもち、対称心をもたない *Pmc2<sub>1</sub>* の相とされた。まず、BaTaO<sub>2</sub>N 粉末における第二次高調波発生を観測し、BaTaO<sub>2</sub>N に非対称な構造をもつ領域が含まれることを明らかにした。続いて空間群 *Pm-3m* と *Pmc2<sub>1</sub>* の混合相モデルを仮定して BaTaO<sub>2</sub>N の粉末中性子回折プロファイルのフィッティングを行ったところ、*Pmc2<sub>1</sub>* 相が約 7%の時に最も収束が良好であった。これらの結果から、BaTaO<sub>2</sub>N は cis 型のアニオン配位による極性構造をもち、その大部分が *Pm-3m* の平均構造として回折測定で観測されたと考えられる。

第3章では BaTaO<sub>2</sub>N の熱分析を行い、成型粉体を高温で焼結させた。BaTaO<sub>2</sub>N の熱分解及び焼結挙動は既報の SrTaO<sub>2</sub>N と類似しており、920 °C で窒素を放出しながら部分的に分解して半導体の BaTaO<sub>2</sub>N<sub>0.85</sub> となり、それは 1400 °C で焼結した。BaTaO<sub>2</sub>N<sub>0.85</sub> 焼結体をアンモニア気流中、約 1000 °C でアニールすることで組成を戻した

BaTaO<sub>2</sub>N 焼結体を得た。焼結体は相対密度 73.0%と低密度ながら約 290 という大きな比誘電率を室温から 150 °C までの広い温度域で示した。また、さらに高密度な焼結体の表層付近は逆圧電効果を示したため、自発分極をもつことが判明した。しかし、焼結時に半導体化する過程を経ているためか電場印加時に顕著に電流がリークしたため、分極反転の有無は判断できなかった。

上記の高温で焼結させ、アンモニア気流中でポストアニールして得た焼結体の絶縁性における問題点への対策として、第 4 章及び第 5 章では、BaTaO<sub>2</sub>N を分解温度の 920 °C よりも低温で緻密化させる手法を検討した。BaTaO<sub>2</sub>N が高温で窒素を失うため、窒素を含み、融点の低い溶媒を探索し、BaTaO<sub>2</sub>N の結晶成長と低温焼結を試みた。第 4 章ではアルカリ土類金属カルボジミドの CaCN<sub>2</sub>、SrCN<sub>2</sub>、BaCN<sub>2</sub> の熱重量分析と示差熱分析を行い、CaCN<sub>2</sub> と SrCN<sub>2</sub> はそれぞれ 1340 °C と 1020 °C で融解した後に速やかに分解する一方で、BaCN<sub>2</sub> が 910 °C という低い融点を持ち、融液が安定であることを発見した。第一原理計算からそれらの分解温度を見積もったところ、CaCN<sub>2</sub> と SrCN<sub>2</sub> は実験で求められた融点よりも低温で分解する一方で、BaCN<sub>2</sub> の分解温度は融点よりも高かった。故に、BaCN<sub>2</sub> は十分に融点が低いために融液が安定であると考えられた。第 4 章の後半及び第 5 章では BaCN<sub>2</sub> の融液が酸窒化物の溶媒となることを発見し、その融液中で 3~4 μm 角の立方体の Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 及び BaTaO<sub>2</sub>N の微結晶を作製し、その結晶成長メカニズムを検討した。

第 6 章では圧電応答顕微鏡を用いて印加電場に対する BaTaO<sub>2</sub>N 微結晶の応答挙動を調査した。これらは少なくとも 100 V までの耐圧を示し、上述の焼結体と比べ顕著に絶縁性が優れていた。結晶は室温付近では分極反転しなかった一方で、100 °C まで加熱すると明瞭な分極方向の反転が観測されたことから、BaTaO<sub>2</sub>N が強誘電体であることが明確になった。これは BaTaO<sub>2</sub>N における非対称なアニオンの分布による PNRs の形成に起因する物性であると考えられる。

第 7 章では BaCN<sub>2</sub> を焼結助剤とし、スパークプラズマ焼結 (SPS) 炉で BaTaO<sub>2</sub>N を焼結させた。機械圧を加えながら BaTaO<sub>2</sub>N と少量の BaCN<sub>2</sub> の混合粉を約 900 °C で加熱すると、BaCN<sub>2</sub> 融液への BaTaO<sub>2</sub>N の溶解と再析出及び微量の Ba<sub>2</sub>TaO<sub>3</sub>N の生成を伴う反応焼結により、5 分程度の短時間の加熱で相対密度 84.1%にまで緻密化した。第 3 章で論じた 1400 °C での焼結とは異なり、BaTaO<sub>2</sub>N が分解せずに焼結したため焼結体は絶縁体であり、アンモニア中でポストアニールした焼結体と遜色ない比誘電率及び誘電損の数値を示した。

第 8 章では本論文の内容を総括した。本研究では BaCN<sub>2</sub> の融液を溶媒とすることで絶縁性の優れた BaTaO<sub>2</sub>N の微結晶を作製し、信頼性の高い電気物性の測定を可能にした。また、それが高温ではより分極反転しやすく、PNRs に起源をもつ強誘電体であることを初めて明らかにした。これは非対称なアニオン分布により、化学組成上の不均一性をもたない PNRs を酸窒化物の結晶構造中に導入できることを意味し、将来のリラクサ強誘電体材料の検討及び設計指針に一石を投じる成果である。