

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04711

研究課題名(和文)高温・高圧を利用した新規リチウムナイオベート型酸窒化物の探索と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of novel lithium niobate-type oxynitrides under high temperature and pressure

研究代表者

勝又 哲裕 (Katsumata, Tetsuhiro)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：90333020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究では、東海大学での高温高圧合成実験装置を立ち上げ、新規リチウムナイオベート型酸窒化物の合成、これら化合物の強誘電体材料としての応用の可能性を検討することを目的とした。2018年～2019年において、東海大学既存250トンプレスを利用したキュービックアンビル型高温高圧合成装置の立ち上げに取り組み、立ち上げた高圧合成装置と学習院大学の高温高圧装置を併用し、新規リチウムナイオベート型酸窒化物の合成に取り組んだ。その結果、新規化合物、 $Mn(Zn_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$ のほぼ単相試料の合成に成功した。組成分析を行った結果、実際の組成がほぼ化学式に等しいことが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムナイオベート型(LN型)酸窒化物は自発分極の大きい強誘電体として知られている物質であり高性能キャパシターとしての応用が期待されるが、抗電界や相転移温度の制御が難しく、実用に至っていない。類似化合物であるペロブスカイト型化合物では陰イオン置換によって抗電界や相転移温度が大きく変化することから、LN型酸窒化物の酸窒化物イオンを窒化物イオンに置換した酸窒化物での機能開拓が期待されている。しかし、これまでに合成が報告されているLN型酸窒化物はわずか3種類であり、本申請研究で合成に成功した化合物が4例目であることから、今後の研究の発展を考えると大きな成果と言える。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to set up a high-temperature and high-pressure synthesis apparatus at Tokai University and to synthesize new lithium niobate-type oxynitrides. In middle of 2019, we launched a cubic-anvil-type high-temperature and high-pressure apparatus using a 250-ton press which have been installed of Tokai University. In addition, we have succeeded in synthesizing a novel lithium niobate-type oxynitrides, compound,  $Mn(Zn_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$ . As a result of composition analysis of this sample, it was confirmed that the actual composition was almost equal to the chemical formula. The sample, however, contained a slight amount of impurities, thus the synthesis condition has to be optimized in order to make it single-phase.

研究分野：固体化学

キーワード：リチウムナイオベート型 酸窒化物 高圧合成 強誘電体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムナイオベート (LN) 型化合物は自発分極が大きい強誘電体であり、高性能小型キャパシター用材料としての応用が期待されるが、抗電界が大きくその制御が応用面でのネックとなっている。LN 型化合物についてはこれまで多くの研究がなされてきたが、常圧で合成できる化合物が限られている事、非線形光学デバイスとしての応用に研究が集中している事などから、結晶化学的因子と自発分極、抗電界などの物性との相関に関する報告例は少なく、抗電界を制御する方法もよくわかっていない。一方、類似構造を持つペロフスカイト型酸フッ化物に関する研究から、酸化物イオンを異種陰イオンへと置換すると抗電界が急激に小さくなる事が明らかになった[1]。そこで、本研究グループでは高温高压発生装置を利用し、酸化物イオンを異種陰イオンに置換した LN 型酸窒化物、酸フッ化物の合成に取り組んできた。その結果、LN 型構造を持つ酸窒化物、 $\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  をほぼ単相で合成することに成功した[2]。これは、EDX 分析によって窒化物イオンの存在が確認され、かつ、ほぼ単相での合成に成功した世界で初めての報告例である。

### 2. 研究の目的

LN 型酸窒化物をほぼ単相で合成することには成功したが、なぜ  $\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  組成で合成できるのか、酸窒化物として合成可能な組成領域あるのか等、わかっていないことも多く、また、異種イオンの導入が物性に与える影響についても評価できていない。本研究では、 $\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  のさらなるキャラクタリゼーションを進め、同時に、継続的な研究が可能となるよう東海大学に高温高压発生装置を立ち上げ、新規 LN 型酸窒化物の合成、キャラクタリゼーションに取り組み、LN 型酸窒化物が合成できる組成領域とその結晶構造を明らかにし、さらに異種アニオンへの置換が結晶構造、物性に与える影響を調べることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) キュービクマルチアンビル型高温高压発生装置の立ち上げ

本学に 250 ton プレスマシンが設置されていることから、これを改良することでキュービクマルチアンビル型高温高压合成装置を立ち上げた。キュービクマルチアンビル型高压装置は、前後上下左右の 6 方向から同時に加圧することができ、6 個の超硬アンビルの中心に置かれた圧媒体に静水圧に近い圧力 (準静水圧) を印加することができる。本装置では圧媒体として立方体にカットしたパイロフィライトを用いており、圧媒体にかかる圧力は圧媒体、超硬アンビルの種類によって変わることから、実際に実験で使用する装置について圧力校正を行う必要がある。本研究では、相転移する圧力がわかっている Bi 金属、Te 金属について、印加圧力に伴う電気伝導性の変化を調べ、相転移に伴う電気伝導性の不連続な変化から圧力校正を行った。

#### (2) $\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ のキャラクタリゼーションとより温和な合成条件の探索

$\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  は  $\text{MnO}$ 、 $\text{TaON}$  を出発原料とし、7.5GPa、1200~1700°C の条件で合成することができるが、微量の不純物を含み単相試料として得ることができていない。そこで、より低い圧力、低い反応温度で合成が可能となるよう出発原料に前処理を施し、その効果の比較・検討を行った。

### ( 3 ) $Mn^{2+}(B^{2+}_{1/6}Ta^{5+}_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$ ( $B^{2+}=Mg, Zn, Ni$ )の合成

$Mn(Mn_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$  は、一見、複雑な組成に見えるが、B-site に 2 種類の陽イオンが含まれた単位格子 6 個分で構成されている LN 型化合物、 $Mn^{2+}_6(Mn^{2+}Ta^{5+}_5)O_{15}N_3$  ( $ABX_3 \times 6$ )とみなすことができる。そこで、B-site の  $Mn^{2+}$ イオンを他の 2 価イオンに置換した、 $Mn^{2+}_6B^{2+}Ta^{5+}_5O_{15}N_3$ 、すなわち、 $Mn^{2+}(B^{2+}_{1/6}Ta^{5+}_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$  ( $B^{2+}=Mg, Zn, Ni$ )の合成に取り組み、LN 型酸窒化物の合成できる組成領域について検討を行う。合成した試料は本学既設の粉末 X 線回折装置、SEM-EDX を用いて同定し、神奈川県立産業技術総合研究所の酸素窒素分析装置を利用し、大村(城田)はまな研究員の協力のもと、陰イオンの組成を分析した。

## 4 . 研究成果

### ( 1 ) キュービックマルチアンピル型高温高压発生装置の立ち上げ

図 1 は Bi 金属、Te 金属の印加圧力に伴う電気伝導性の変化と圧力校正曲線を示す。図 1(A) では、80 ~ 130 ton ( 図中矢印 ) 付近で抵抗が大きく変化しており、2.55GPa で起こる Bi 金属の相転移に伴う伝導性の変化に対応していると考えられる。また、図 1(B)では 190 ton 付近で抵抗が大きく変化しており、4.0 GPa で起こる Te 金属の金属 - 絶縁体相転移に対応していると考えられる。これらの結果から、図 1 (C)で表される圧力校正曲線を作成し、実際の合成実験で使用した。

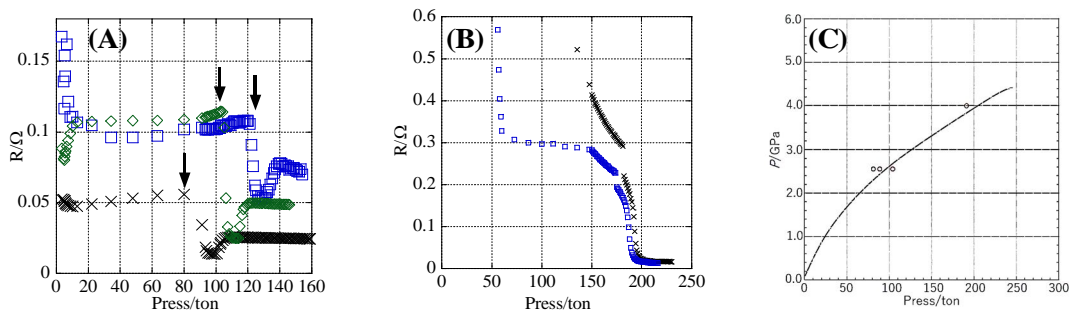


図 1 Bi 金属(A)、Te 金属(B)の印加圧力に伴う電気伝導性の変化と圧力校正曲線(C)。

### ( 2 ) $Mn(Mn_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$ のキャラクターゼーションとより温和な合成条件の探索

前処理した出発原料として、i)  $2MnO-Ta_2O_5$  混合粉をアンモニア中で熱処理 ( アンモノリシス ) した原料 ii)  $MnO-TaON$  混合粉を石英管に封入し熱処理した原料 を調整し、通常の合成方法である  $MnO-TaON$  の混合粉 を使用した合成と比較した。その結果、すべての試料で LN 型化合物の合成には成功したが、i)、ii) いずれの原料を使用しても単相試料を得ることはできなかった。しかし、ii)の原料を使用することで合成温度を 200 近く低下させることには成功した。今後、さらに検討を進め、より低い圧力、低い反応温度で合成を目指す。

### ( 3 ) $Mn^{2+}(B^{2+}_{1/6}Ta^{5+}_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$ ( $B^{2+}=Mg, Zn, Ni$ )の合成

$MnO$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $TaON$ 、 $B^{2+}O$  ( $B^{2+}=Mg, Zn, Ni$ )を出発原料に用いて、4.5、6.0、7.5 GPa の圧力を印加し 1300 °C で 30 分間加熱した。図 2 にそれぞれの圧力で合成した  $Mn(Zn_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$  の粉末 X 線回折図を示す。いずれの条件も、不純物を含むものの、LN 型化合物に合成に成功した。また、7.5 GPa で合成した試料では、わずかに不純物含まれるだけの単相に近い試料が得られた。一方、 $Mn(Ni_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$ 、 $Mn(Mg_{1/6}Ta_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$  はいずれの圧力でも LN 型化合物は得られなかった。このことから、 $Mn^{2+}(B^{2+}_{1/6}Ta^{5+}_{5/6})O_{2.5}N_{0.5}$  では  $B^{2+}$ イオンの種類によって LN 型化合物の安定性が異なることが示唆された。単相に近い試料が得られた、7.5 GPa で合成した

Mn(Zn<sub>1/6</sub>Ta<sub>5/6</sub>)O<sub>2.5</sub>N<sub>0.5</sub> について陰イオンの組成分析をおこなった結果、O、Nの含有率がそれぞれ、13.2 wt%、2.3 wt%となり、それぞれの理論値 15.2 wt%、2.7 wt%と比較すると、窒化物イオンの含有率はほぼ一致した。これらの結果から、新しいLN型酸窒化物、Mn(Zn<sub>1/6</sub>Ta<sub>5/6</sub>)O<sub>2.5</sub>N<sub>0.5</sub>の合成に成功したと結論づけた。今後、さらに合成条件を最適化し、単相試料の合成を目指す。

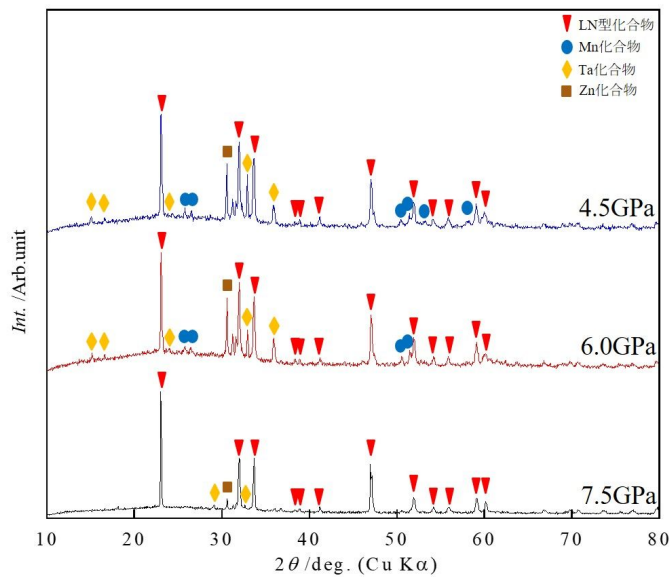


図 2 それぞれの圧力で合成した Mn(Zn<sub>1/6</sub>Ta<sub>5/6</sub>)O<sub>2.5</sub>N<sub>0.5</sub> の粉末 X 線回折図。

< 引用文献 >

- [1] “Structure and dielectric properties of high-pressure perovskite-type oxyfluorides  $x\text{KTiO}_2\text{F}-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ”, T. Katsumata, H. Umemoto, Y. Inaguma, D.-S. Fu, M. Itoh, *J. Appl. Phys.*, **104**, 044101/1-044101/8 (2008)
- [2] “Synthesis of New LiNbO<sub>3</sub>-type Oxynitrides, Mn(Mn<sub>1/6</sub>Ta<sub>5/6</sub>)O<sub>2.5</sub>N<sub>0.5</sub> Under High Pressure and High Temperature”, T. Katsumata, C. Ohba, A. Tobe, A. Takeda, M. Shoji, A. Aimi, D. Mori, Y. Inaguma, *Chem. Lett.*, **47**, 37 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tetsuhiro Katsumata
2. 発表標題 Investigation of local structure for mixed-anion perovskites and related compounds
3. 学会等名 WFF & WFSM 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	稲熊 宜之 (Inaguma Yoshiyuki) (00240755)	学習院大学・理学部・教授  (32606)	
研究分担者	大村 はまな (城田はまな) (Shirota Hamana) (00426397)	地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術 部・主任研究員  (82718)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------