

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760005

研究課題名(和文)電子機能材料としての遷移金属酸窒化物の開拓

研究課題名(英文) Investigateion of electronic functions of transition metal oxynitrides

研究代表者

廣瀬 靖 (Hirose, Yasushi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50399557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸窒化物の高品質なエピタキシャル薄膜を合成し、その電子機能を探索した。d0バンド絶縁体であるSrTaO<sub>2</sub>N薄膜が基板からの圧縮歪によって強誘電性とリラクサー強誘電体の混相となること、およびこれらの性質が酸素と窒素の配列と関係がある可能性を明らかにした。また、SrTaO<sub>2</sub>NやアナターゼTaONに伝導電子を導入し、絶縁体から金属まで電気伝導性を制御することに成功した。さらに、固相エピタキシャル成長を用いてLaSrMnO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub>薄膜を合成し、窒素導入による正孔ドーピングに伴ってキュリー温度が上昇することを確認した。これらの結果は、遷移金属酸窒化物が電子機能材料として有望であることを示す。

研究成果の概要(英文)：High quality crystals of transition metal oxynitrides were synthesized in epitaxial thin film forms by nitrogen-plasma assisted pulsed laser deposition. As a result, (1) we found that perovskite SrTaO<sub>2</sub>N thin film grown under compressive epitaxial strain consisted of small ferroelectric domains and relaxor ferroelectric-like matrix region. DFT calculation suggested that these properties are related with trans- and cis- arrangement of oxygen and nitrogen in TaX<sub>6</sub> octahedra, respectively. (2) We controlled the electrical conductivity of SrTaO<sub>2</sub>N and anatase TaON thin films from insulator to degenerated semiconductor by introducing anion vacancies as electron donor. (3) We succeeded in synthesizing ferromagnetic La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> by solid phase epitaxy method with higher Curie temperature than the oxide thin film. These results indicated that transition metal oxynitrides are a promising materials for electronic or magnetic application.

研究分野：固体化学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：酸窒化物 固体化学 薄膜 強誘電体 半導体 強磁性体

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、半導体、超伝導体、強誘電体、磁性体など電子機能の宝庫であり、基礎研究から応用開発まで幅広い研究がなされている。一方で、1980年代頃から、酸素の一部を主成分レベルで窒素に置換した遷移金属"酸窒化物"もまた機能材料として研究され始めた。これらの研究は主に、酸素より浅い価電子帯に起因する可視光応答性や共有結合性の強い金属-窒素結合の導入による特異な誘電性を期待するものであった。前者については、可視光応答可能な水分解光触媒の報告 (Kasahara *et al.*, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6750.) や、有毒金属フリー顔料の報告 ([Jansen *et al.*, Nature 404 (2000) 980.) が契機となり、盛んに研究が進められている。

これに対して、後者に代表される電子機能に関する報告は驚くほど少ない。誘電性を例にとると、ペロブスカイト酸窒化物 SrTaO<sub>2</sub>N と BaTaO<sub>2</sub>N の特異的な高誘電率 ( $\epsilon > 2500$ ,  $\sim 1000$  ppm/K) (Kim *et al.*, Chem. Mater. 16 (2004) 1267.) および EuNbO<sub>2</sub>N の磁気誘電効果 (Jorge *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 12572.) の報告がある程度で、ほとんどの物質では誘電率すら明らかでない。(ただし、SiON などの"典型金属"酸窒化物はゲート絶縁膜として盛んに研究されている。)

これは、電子機能の評価に不可欠な高品質試料のバルク合成が難しいことに起因する。一般に遷移金属酸窒化物は、酸化物前駆体の微粉末を NH<sub>3</sub> フロー下で高温処理して合成される (アンモノリシス)。しかし、遷移金属酸窒化物は融点が高いため、得られた粉末試料の溶融/焼結に十分な温度に達する前に熱分解が始まり、単結晶や高密度の焼結試料が得られない。実際に上記の報告でも、空隙や粒界、試料不均一性などの外的な効果を完全には排除できていない。

この問題の解決法として、物理気相堆積法 (反応性スパッタや PLD 法) を用いたエピタキシャル薄膜の作成が海外の数グループで試みられている (例えば Kim *et al.*, Chem. Mater. 19 (2007) 618.)。しかしながら、薄膜試料はバルク試料と比べて高密度な試料が得られる反面、化学組成、特に酸素や窒素といった軽元素の定量が難しい。実際、酸窒化物エピタキシャル薄膜の電子物性に関する過去の報告では、試料の窒素含有量が明らかでない。その結果、電子機能材料としての遷移金属酸窒化物は依然として未開拓な状態にある。

## 2. 研究の目的

このような状況を鑑みて、化学量論組成かつ高品質なエピタキシャル薄膜を作成することで、遷移金属酸窒化物の電子機能について intrinsic な物性を明らかにすることを目指した。具体的には、ペロブスカイト酸窒化物に注目し、以下の3項目を達成目標として設定した。

1)  $d^0$  バンド絶縁体をベースにした強誘電体の開発と伝導性制御

B サイトに Ta<sup>5+</sup> や Nb<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup> などの  $d^0$  遷移金属を含む一連の化合物を合成し、その誘電特性と強誘電性の発現機構を明らかにする。また、酸素/窒素の非化学量論組成を利用したキャリアドーピングを行い、電気伝導性の制御を試みる。

2) 3d 磁性金属を含む化合物の合成と強磁性体の開発

磁気機能が期待される 7 族以降の遷移金属ペロブスカイト酸窒化物はバルクでの合成例がない。これは、アンモノリシス反応中の B サイト金属の過還元が原因である。そこで、Mn などの 3d 磁性金属を含む化合物薄膜をエピタキシャル成長し、強磁性の発現を狙う。

3) 弾性反跳粒子検出法による組成定量精度の向上

酸素および窒素の組成を同時かつ精密に評価可能な弾性反跳粒子解析 (ERDA) 測定装置を立ち上げる。

## 3. 研究の方法

試料の合成には、申請準備段階で有効性を確認していた窒素プラズマアシストパルスレーザー堆積 (NPA-PLD) 法を用いた。作製した試料は X 線回折 (XRD) により結晶構造を評価した。組成評価は、筑波大学研究基盤総合センター (UTTAC) の 1MV タンデム加速器を用いた共鳴核反応分析測定、東京大学工学部の 5MV タンデム加速器 (MALT) を用いた ERDA 測定を用いた。誘電性の評価は圧電応答顕微鏡 (PFM) および LCR メーターによる電気容量測定により行った。電気伝導性および磁性はカンタムデザイン社の PPMS と MPMS を用いた。

## 4. 研究成果

1)  $d^0$  バンド絶縁体の合成と電気特性の探索

1-1) 強誘電性の解明と新材料探索

申請準備段階で発見した SrTaO<sub>2</sub>N の強誘電性を足掛かりに、その発現機構の解明と新規材料の探索に取り組んだ。ATaO<sub>2</sub>N には N が TaX<sub>6</sub> 八面体の隣り合う頂点を占める cis 型 (最安定) と向かいあう頂点を占める trans 型 (準安定) の 2 つの結晶構造が存在する。過去の研究を参考に、エピタキシャル歪による trans 型構造の安定化が強誘電性の起源であるとの仮説に基づいて研究を進めた。

1-1-1) SrTaO<sub>2</sub>N の強誘電性の詳細な検討

はじめに、Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 基板上に合成した SrTaO<sub>2</sub>N (正方晶歪み比  $c/a \sim 1.02$ ) について、圧電応答の空間分布を PFM を用いて詳細に解析した。その結果、ヴァージン状態では数 10nm サイズのドメインのみが圧電応答を示し、周囲のマトリクス領域は電場によって圧電応答が誘起されるリラクサー的な挙

動を示すことを見出した(図1)。

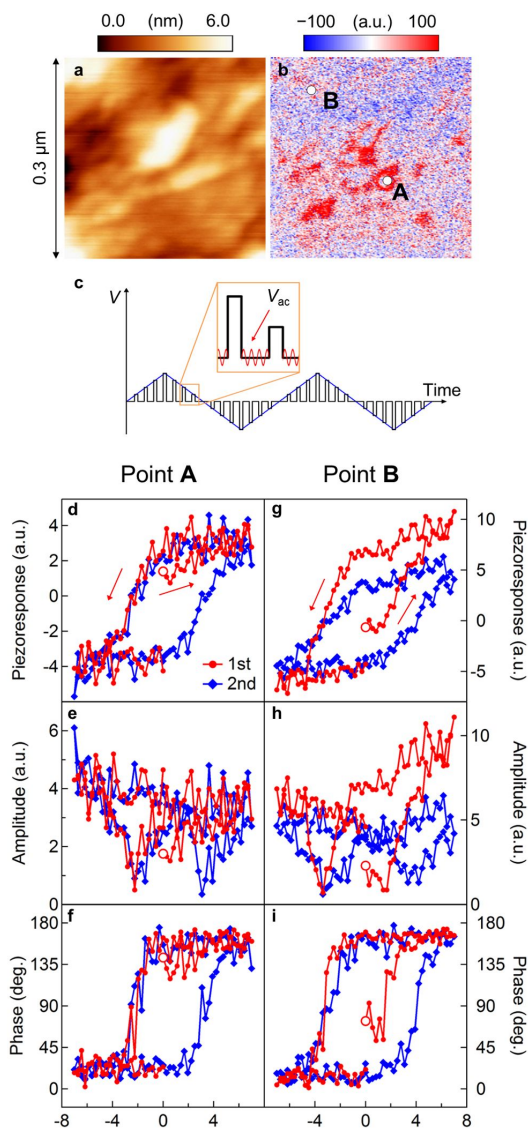


図1. SrTaO<sub>2</sub>N/Nb:SrTiO<sub>3</sub> の(a)AFM 像および(b)PFM 像(ヴァージン状態)、強誘電性の微小ドメイン(図1b中A点、d-f)とマトリクス領域(図1b中B点、g-i)におけるスイッチング分光(c)の測定結果もあわせて示す(d, g: 圧電応答、e, h: 振幅、f, i: 位相)。

次に、マトリクス領域で観測されたリラクサー強誘電体的な圧電応答(図1g-i)について検討を行った。電場印加による酸素空孔の移動によるヒステリシスの可能性を排除するために、高温 XRD 測定による構造相転移の観察を試みた。600 K 付近でリラクサー相から常誘電相への構造相転移に対応すると思われる格子定数の不連続な変化が観察され、図1で観察されたヒステリシスが強誘電性に起因することが支持された(図2)。

空間的に不均一な強誘電性の起源について考察するために、cis型とtrans型構造の熱力学的な安定性を第一原理計算で評価した。その結果、2軸圧縮歪によってcis型構造が大きく不安定化し、trans型結晶構造が相対的に安定化されることが確認できた(図3)。一方で、

SrTiO<sub>3</sub> 基板からの圧縮歪は、trans型が最安定となるには不十分で、最安定構造は依然としてcis型であることが示唆された。そこで、SrTiO<sub>3</sub> 基板上に合成したSrTaO<sub>2</sub>N薄膜はcis型が主成分で、部分的にtrans型の強誘電成分(微小ドメイン)が共存していると推測した。

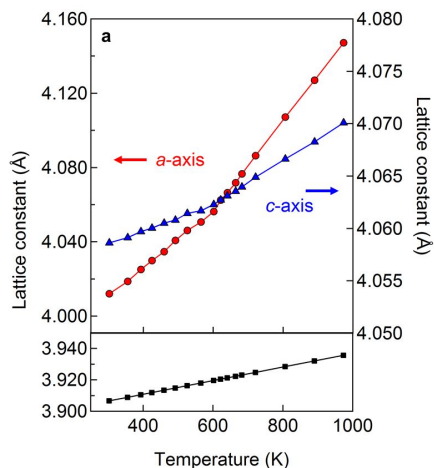


図2. SrTaO<sub>2</sub>N/Nb:SrTiO<sub>3</sub> の格子定数の温度変化。高温での試料の酸化を防ぐため、アモルファス LaAlO<sub>3</sub> 膜をキャップ層として堆積して測定してある。

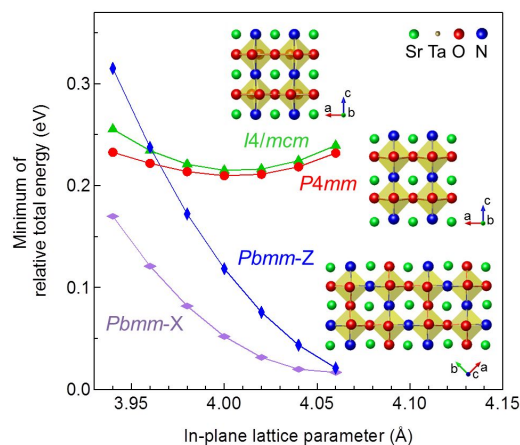


図3. SrTaO<sub>2</sub>Nの結晶構造の安定性と面内歪みの関係。Pbcmが常誘電性のcis型構造、14/mcmが常誘電性のtrans型構造、P4mmが強誘電性のtrans型構造に対応する。

上記の推測を実験的に確認するために、Auger電子回折測定を用いてSrTaO<sub>2</sub>N薄膜中のOとNの配列を評価した。O KLLおよびN KLLの回折パターン中の前方集束ピークの強度からTaX<sub>6</sub>八面体中の面直(axial)および面内(equatorial)サイトの存在比を比較したところ、OとNのサイト占有率に明確な差は見られなかった。表面汚染層などの影響を完全には排除できていないが、この結果は主成分相がcis体であるという解釈と一致した。

以上より、trans型SrTaO<sub>2</sub>Nの強誘電性と、cis型SrTaO<sub>2</sub>Nのリラクサー強誘電体的な性

質が強く示唆された。現時点での課題として、強誘電性の最も確実な証拠となる  $P-E$  曲線については、リーク電流が大きく測定に成功していない。また、*cis* 型  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  がリラクサー的な挙動を示すメカニズムについては理論的な解釈に至っていない。今後、実験と理論の両面で更なる検討が必要と考える。

#### 1-1-2) 新奇強誘電体の探索

A サイトのイオン半径が誘電性に与える影響を評価するために、 $\text{CaTaO}_2\text{N}$  薄膜を合成した。 $\text{SrTaO}_2\text{N}$  と同程度のエピタキシャル歪が導入されているにもかかわらず、PFM による評価からは強誘電性は確認できなかった。また、比誘電率も  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  (約 2000) より 2 桁低い値であった。これらの結果から、 $\text{SrTaO}_2\text{N}$  の誘電性が物質固有の性質であり、単純な歪みの大きさだけではなく、八面体の回転などの構造とも密接に関係していることが示唆された。

また、 $\text{SrTiO}_3$  基板上に成長した  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  薄膜は、基板との格子不整合が改善された結果 ( $\text{SrTaO}_2\text{N}$ : -3.1%,  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ : -1.1%)、面内格子定数が基板に完全に拘束されたコヒーレント成長を示した。また、2 次元成長の結果、原子レベルで平坦なステップ&テラス表面を有した(図 4)。ここから、高品質なエピタキシャル薄膜の合成には基板との格子整合が極めて重要であることが示された。

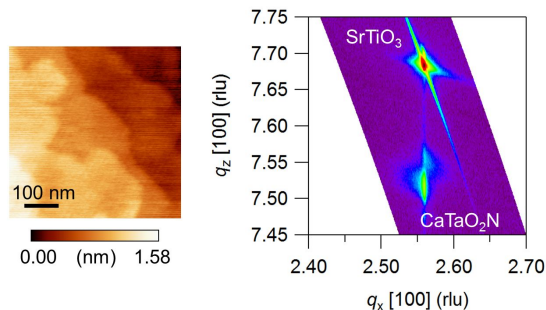


図 4.  $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$  の (左) AFM 像と (右) X 線逆格子マップ。

一方で、計画していた Ba や La を A サイトに含む化合物を評価することはできなかった。強誘電性の評価に必要な導電性の下部電極が得られなかったためである。これらの化合物は格子定数が大きく、格子整合する導電性の酸化物単結晶が存在しない。酸化物強誘電体の電極材料として実績がある  $\text{SrRuO}_3$  薄膜を電極層として用いる計画であったが、酸窒化物製膜時の N ラジカル照射および還元性の強い環境によって導電性が低下し、電極として利用することが出来なかった。還元雰囲気耐性のある  $\text{SrVO}_3$  の利用も検討したが、同様に良好な導電性を得ることは出来なかった。次節に示す  $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_{3-d}$  などの化合物を利用することも視野に入れつつ、電極材料の探索を続ける必要がある。

#### 1-2) キャリア導入による伝導性制御

##### 1-2-1) ペロブスカイト酸窒化物

酸化物  $d^0$  バンド絶縁体である  $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{KTaO}_3$  とのアナロジーから、酸窒化物においてもキャリア導入によって伝導性が制御できると期待される。そこで、アニオン欠損を含む  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  の電気輸送特性を評価したところ、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の伝導電子がドーピングされ、抵抗率はほぼ  $10^{-2} \text{ cm}$  まで低下した(図 5)。また、キャリア濃度の温度依存性を調べたところ、10K 程度の低温まではほぼ一定の縮退半導体であった。ここから、 $d^0$  ペロブスカイト酸窒化物において電気伝導性を絶縁体(強誘電体)から金属まで幅広く制御できることが明らかになった。

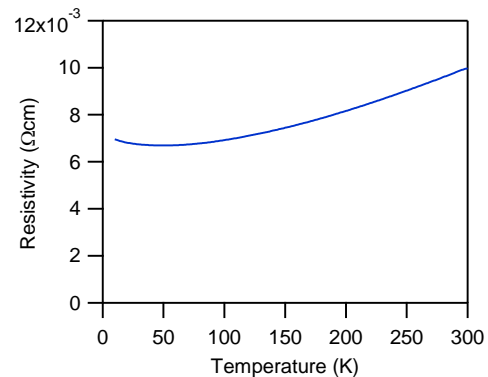


図 5. アニオン欠損を含む  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜の抵抗率の温度依存性。

##### 1-2-2) 非ペロブスカイト酸窒化物

アニオン欠損を含む  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜の伝導電子の移動度は  $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度であった。そこで、より高い移動度が期待される材料として、アナターゼ型 TaON に注目した。TaON はバデライト構造が熱力学的には最安定構造であるが、アナターゼ構造と格子整合の良い LSAT ( $(\text{LaAlO}_3)_{0.7}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.3}$ ) 基板を用いることで、001 配向した単相エピタキシャル薄膜の合成に成功した。

750 °C 以下で合成したアナターゼ TaON 薄膜は高抵抗であったが、800 °C での結晶成長あるいは製膜後の真空アニール処理によってアニオン空孔を導入したアナターゼ TaON は低効率が約  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}$  の縮退半導体となった(図 6)。移動度は室温で  $17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  で、高移動度の  $d^0$  酸化物半導体として知られるアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  と同程度の値を示した。ここから、酸窒化物が薄膜トランジスタなどのデバイス材料として応用できる可能性が示された。また、アナターゼ TaON は可視光域で 3 程度の極めて高い屈折率を有するため、Si や化合物半導体用の透明電極への応用なども期待される。

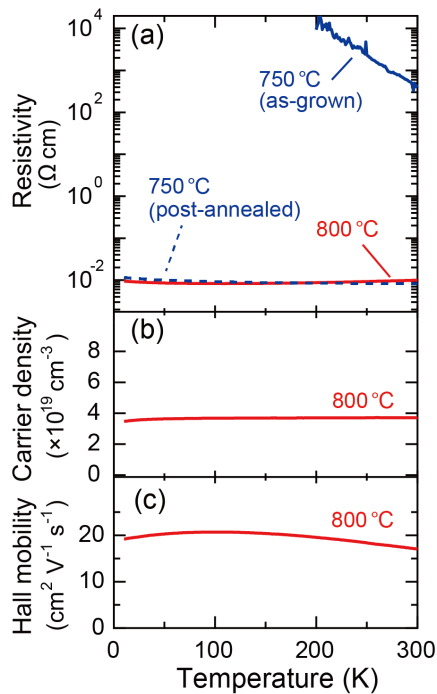


図 6. アナターゼ TaON 薄膜の(a)電気抵抗率、(b)キャリア濃度、(c)移動度の温度依存性。

## 2) ペロブスカイト酸窒化物強磁性体の開発

LaMnO<sub>3</sub> に代表されるペロブスカイト Mn 酸化物は、A サイトを 2 価のアルカリ土類金属を置換して正孔をドーピングすることで反強磁性モット絶縁体から強磁性金属に転移し、巨大磁気抵抗効果などの興味深い物性を示す。そこで、O サイトの N 置換によって正孔をドーピングし、酸化物と同様のバンドフィリングによる相制御を試みた。

母材料として、A サイト置換によって正孔をあらかじめ室温での相転移付近までドーピングした La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) を選び、NPA-PLD 法により La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> (LSMON) 薄膜を合成した。母材料の酸化物と同様に 600 °C 程度で結晶成長したところ、結晶成長中の分解再蒸発によって N を導入することは出来なかった。そこで、アモルファス前駆体を室温で堆積し、ポストアニール処理により結晶化する固相エピタキシャル成長を試みた。その結果、x~0.36 程度の N を置換した薄膜をコヒーレント成長することに成功した。

合成した薄膜の磁気特性を評価したところ、窒素未導入の薄膜に比べて強磁性転移温度の上昇がみられた(図 7)。アニオン欠損の影響や基板からのエピタキシャル応力の影響を検討する必要があるが、アニオンサイトへの N の導入がカチオンサイトの置換と同様に、磁気特性の制御に有効である可能性が示された。

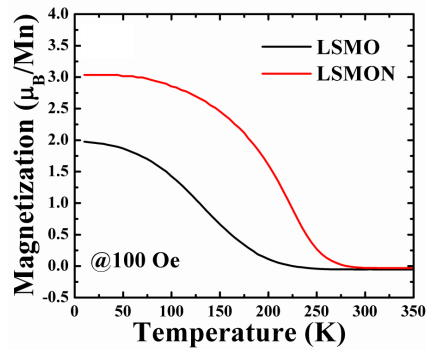


図 7. LSMO および LSMON 薄膜の M-T 曲線

## 3) ERDA 法による組成定量精度の向上

共同研究者の協力のもと、ストップングフォイル法による測定システムを構築した。ソフトウェア(SIMNRA)を用いてシミュレーションを行い、照射する Cl ビームのエネルギーとストップングフォイルの厚みを最適化した。SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜を用いた測定の結果、O と N の同時定量分析に成功した(図 8)。

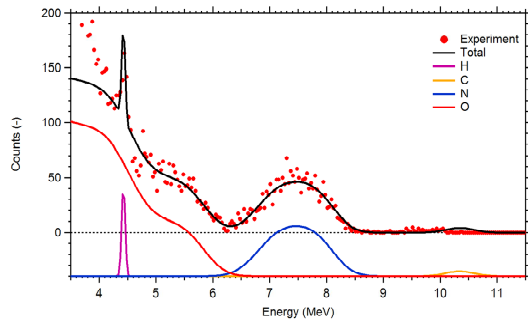


図 8. SrTaO<sub>2</sub>N/SrTiO<sub>3</sub> の <sup>35</sup>Cl-ERDA スペクトル。実線はフィッティング結果を示す。

一方で、ストップングフォイル法では反跳粒子のフォイル透過に伴うエネルギー広がり避けられず、元素の分離能に改善の余地があった。そこで、Si 検出器とガス電離箱を組み合わせた ΔE-E テレスコープを用いた測定システムに変更した。作製したテレスコープを用いて測定した ΔE-E マップを図 9 に示す。N と O の信号が明確に分離されており、アニオン組成比をより高精度に評価することが可能となった。

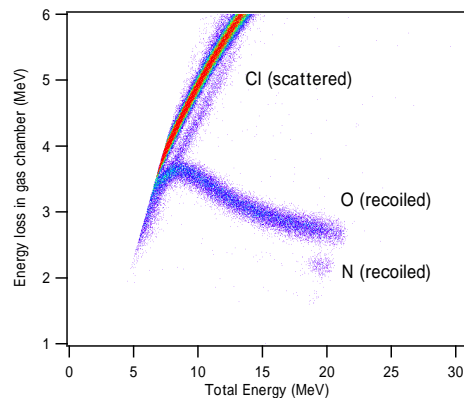


図 9. SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の <sup>35</sup>Cl-ERDA スペクトルの ΔE-E マップ

#### 4) まとめ

研究期間が不足した部分もあるが、目的として掲げた項目に対して概ね良好な成果が得られたと考える。

1-1)  $d^0$  バンド強誘電体については、電極材料の探索に時間を取られ、新規材料を開発には至らなかった。しかし、 $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜の強誘電性が空間的に不均一であること、および cis 構造であってモリサクサー的な強誘電性を示す可能性があることを新たに見出した。さらに、 $\text{CaTaO}_2\text{N}$  薄膜との比較から、アニオンの配列だけでなく、 $\text{MX}_6$  八面体の回転なども強誘電性の発現に関係があることが示唆された。今後はこれらの知見に基づいて、ペロブスカイト酸窒化物の強誘電性の理解に向けて研究を継続していきたい。

1-2)の導電性制御については、キャリア導入による金属伝導を実現し、さらに高移動度材料である TaON の開発に成功するなど、当初計画以上の進展があったと考える。

2)の強磁性体の開発では、予想していた通り、熱力学的不安定性による合成の困難さに直面したが、固相エピタキシャル成長によってこの問題を解決し、LSMON 薄膜において磁気特性が制御可能であることを実証した。固相エピタキシー法は、Mn 化合物だけでなく Co や Ni などの熱的に不安定な酸窒化物の合成にも応用できる可能性があり、新物質開発の有力な手法である。

3)の ERDA 法の開発については、 $\Delta E$ -E テレスコープを用いた測定システムを構築した。重イオンビームを用いた ERDA 測定システムは国内にほぼ存在しないため、今後研究を継続する上で大きなアドバンテージが得られた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

- 1) Daichi Oka, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, "Heteroepitaxial growth of perovskite  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  thin films by nitrogen plasma-assisted pulsed laser deposition", *Crystal Growth & Design*, (査読あり), 14 (2014) 87. DOI: 10.1021/cg401176j
- 2) Atsushi Suzuki, Yasushi Hirose, Daichi Oka, Shoichiro Nakao, Tomoteru Fukumura, Satoshi Ishii, Kimikazu Sasa, Hiroyuki Matsuzaki, and Tetsuya Hasegawa, "High-Mobility Electron Conduction in Oxynitride: Anatase TaON", *Chemistry of Materials*, (査読あり), 26 (2014) 976. DOI: 10.1021/cm402720d

[学会発表](計 11 件)

岡他, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学(2014 年 3 月 18 日)

鈴木他, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会,同志社大学(2013 年 9 月 17 日)

A. Suzuki *et al.*, E-MRS 2013 Spring meeting, Strasbourg (2013 年 5 月 29 日)

D. Oka *et al.*, E-MRS 2013 Spring meeting, Strasbourg (2013 年 5 月 27 日)

A. Suzuki *et al.*, 8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (2013 年 5 月 14 日)

D. Oka *et al.*, APS March Meeting 2013, Baltimore (2013 年 3 月 19 日)

岡他,日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム,名古屋大学(2012 年 9 月 19 日)

鈴木他,日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム,名古屋大学(2012 年 9 月 19 日)

岡他, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学(2012 年 9 月 14 日)

鈴木他,012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学(2012 年 9 月 13 日)

Y. Hirose *et al.* International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, Singapore (2012 年 7 月 6 日) 招待講演

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 1 件)

名称: 導電体基板の製造方法、導電体基板、発光素子、電子機器、光電変換素子及び太陽電池パネル

発明者: 廣瀬靖、長谷川哲也、鈴木温

権利者: 公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー

種類: 特許

番号: 特願 2013-036448

出願年月日: 2013 年 2 月 26 日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 0 件)

[その他]

プレスリリース 1 件

<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2013/50.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

廣瀬 靖 (HIROSE, Yasushi)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 5 0 3 9 9 5 5 7

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし