

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420676

研究課題名(和文)新規強誘電体関連材料の超広帯域誘電スペクトルとその結晶化学的理解

研究課題名(英文)Ultrawideband dielectric spectra of novel ferroelectric-related materials and their crystallochemical understanding

研究代表者

保科 拓也(Hoshina, Takuya)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80509399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体に関する材料設計手法を提案するために、ケーススタディとして新規強誘電体関連物質を合成し、その誘電・強誘電特性について結晶化学的な説明を試みた。特に、新規シリケート強誘電体化合物、複合アニオン誘電体の誘電率を広い周波数範囲で測定することにより、電子構造や格子振動等の観点から総合的に誘電特性を理解することができた。本研究は結晶構造-格子振動-誘電特性の関係を定量的に結び付ける研究プロセスを提示するもので、このプロセスは次世代の強誘電体に関する設計手法に繋がると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to propose a method for design of ferroelectric materials, we synthesized some novel ferroelectric-related materials as case studies and tried to crystallographically explain the dielectric and ferroelectric properties. Especially, by measuring the dielectric permittivity of a novel silicate ferroelectric compound and mixed-anion dielectrics in a wide frequency range, it was possible to comprehensively understand the dielectric properties from the viewpoint of electronic structure and lattice vibration, etc. This research presents a research process that quantitatively connects the relationship among the crystal structure, lattice vibration, and dielectric properties, and therefore the process is thought to lead to a design method for the next generation ferroelectric materials.

研究分野：誘電体・強誘電体，テラヘルツ分光

キーワード：強誘電体 酸窒化物 誘電特性 結晶 テラヘルツ

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの強誘電体材料の研究分野はペロブスカイト型酸化物 ( $ABO_3$ ) が中心で、例えば  $BaTiO_3$  は発見から 70 余年、数多くの研究成果・応用を生み出した物質であることはよく知られている。しかしながら、ペロブスカイト型酸化物強誘電体に関する研究は成熟し、特性の向上にも限界が見えているという意見も増えている。我々はこの意見に対して必ずしも賛成しないが、今後、新しい強誘電体材料を探索し、新たな研究分野を開拓することが重要であることは間違いない。これからの材料探索に求められるのは、用途に合わせた材料設計や結晶構造からの物性予測である。材料の物性を電子構造や格子振動 (フォノン) といった材料科学的な視点から評価すること、そこで得られた知見を次の材料設計や物性予測に生かすことが重要な意味を持つ。近年計算機技術の発達とともに著しく発展した第一原理計算なども取り入れながら、結晶構造から物性を予測し、応用に求められる用途に合わせた材料設計を可能にすることは、材料研究に共通して求められる 1 つの到達点である。

本研究では、上記のような材料設計手法を示すためのケーススタディとして、2 種類の新規強誘電体関連物質について着目した。1 種類目はシリケート化合物  $ABSi_2O_7$  で、特に本研究で評価したのは、A サイトを  $K^+$ 、B サイトを  $Nb^{5+}$  とする  $KNbSi_2O_7$  である。類似の組成を持つペロブスカイト型強誘電体  $KNbO_3$  と構造を比較すると、 $KNbSi_2O_7$  は  $KNbO_3$  の構造中に存在する  $NbO_6$  八面体の間に、 $SiO_4$  四面体が入り込んだ構造をとる。構造中に共有結合性の強い  $SiO_4$  四面体を含むことから、優れた高温特性や絶縁破壊強度を有することが予想される。また、強誘電性に対して  $SiO_4$  四面体がどのような役割を果たすのか理解することは新規強誘電体を探索する上でも有用な知見になると考えられる。本研究で着目するもう 2 種類目の化合物はペロブスカイト型酸窒化物  $AB(O,N)_3$  である。特に  $SrTaO_2N$  や  $SrTiO_{3-3x}N_{2x}$  について検討した。このような混合アニオン誘電体の研究は未だ報告例が少なく、誘電特性の起源も明らかになっていない。本研究では、酸化物の窒素置換により誘電特性がどのように変化するか、結晶化学的に理解することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は 2 種類の新規強誘電体関連物質  $ABSi_2O_7$  および  $AB(O,N)_3$  の超広帯域誘電スペクトル (kHz ~ THz の範囲にわたる複素誘電率の周波数依存性) を測定し、第一原理計算等との融合により、同物質系の強誘電性や誘電特性の起源を明らかにすることである。新しい強誘電体関連物質に関する一連の研究を通して、結晶構造 - 格子振動 - 誘電特性の

関係を定量的に結び付ける、すなわち誘電特性の結晶化学的理解に挑戦する。

### 3. 研究の方法

#### (1) $KNbSi_2O_7$ 単結晶の作製

原料には  $KNO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $SiO_2$  粉末を使用し、 $KNbSi_2O_7$  の化学量論比に従うよう秤量後、エタノールを分散媒として湿式混合を行なった。得られた混合粉末をアルミナるつぼに充填後、電気炉中 500 で 1 時間保持し、 $KNO_3$  を完全に分解させた。その後 5 /min で 1200 まで昇温し、10 時間保持することにより原料を完全に溶融した。その後、室温まで 5 /min で冷却し、目的組成のガラスを得た。次に、得られたガラスを 1100 まで 5 /min で昇温し、20 時間保持することによって、ガラスを結晶化させた。その後、結晶化ガラスの一部を 1180 ( $KNbSi_2O_7$  の融点) で 3 時間保持することにより再溶融し、このとき溶け残った微結晶あるいはクラスターを核として、1100 まで徐冷することにより結晶成長させた。

#### (2) 高密度 $SrTaO_2N$ 厚膜の作製

$SrTaO_2N$  の誘電特性に関してはセラミックスの状態では幾つかの報告があるが、いずれも低密度体に対するものなので、誘電特性の信頼性が低い。本研究では高密度のセラミックスを得るために、エアロゾルデポジション (AD) 法を利用して  $SrTaO_2N$  厚膜を作製した。粒径 1  $\mu m$  の  $SrTaO_2N$  粉末 (高純度化学研究所) を原料として使用し、成膜基板には  $SrTiO_3$  単結晶基板を用いた。キャリアガスとしては  $N_2$  を使用し、キャリアガス流量は 4 L/min とした。成膜時のチャンバー内圧力は 150 Pa 程度であった。

$SrTiO_3$  上に成膜した試料を、雰囲気制御管状炉を使用して流量 1.0 L/min の  $N_2$  雰囲気中 600 で 1 時間熱処理することにより、基板から剥離して自立膜を得た。続いて、得られた自立膜のアニール処理を行った。雰囲気制御管状炉を使用して  $N_2$  雰囲気中 600 で 10 時間熱処理を行い、結晶性の向上を試みた。

#### (3) $SrTiO_{3-3x}N_{2x}$ 系単結晶の作製

$SrTiO_3$  単結晶および Nb ドープ  $SrTiO_3$  単結晶 (Nb: 0.05 wt%) を、アンモニア気流中で熱処理し、窒化を試みた。アンモニアガス流量は 0.1 L/min、熱処理温度は 1000°C とし、熱処理時間は 1 ~ 24 時間の範囲で条件をふり、試料の変化を観察した。得られた試料について、X 線回折 (XRD) 測定を行ない、不純物の有無、窒化による格子定数の変化を調べた。また、紫外・可視分光法 (UV-Vis) によって、試料の透過率スペクトルを測定し、吸収端の変化について検討した。さらに、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、 $N1s$  軌道に対応するスペクトルを測定し、窒素置換量を評価した。

#### (4) 広帯域誘電特性評価

超広帯域誘電スペクトルの測定は、電氣的測定による GHz 帯までの誘電スペクトルの測定、光学的測定による THz 帯の誘電スペクトルの測定を組み合わせで行なった。まず、GHz 帯までの電氣的測定では、RF インピーダンスアナライザ、ベクトルネットワークアナライザを使用し、特に微小平面電極を用いた方法によって高周波の複素誘電率を決定した。一方、THz 帯の誘電スペクトルは、遠赤外エリプソメータシステムによって決定した。本システムは主に遠赤外に対応した FT-IR、THz 補償子を組み込んだ回転検光子型のエリプソメータ、装置制御・解析ソフトウェアから構成されている。これを用いると THz 領域の複素誘電率をモデルフリーで直接測定できる。

#### 4. 研究成果

##### (1) KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶の誘電特性

結晶化ガラスの再溶融および徐冷プロセスを経ることにより KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶を作製した。特に徐冷速度 2 /h のとき 10×10×1 mm<sup>3</sup> 以上の板状結晶が得られた。X 線回折の結果、得られた結晶は C 面を主面とする不純物のない KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶であった。また得られた単結晶は正方晶系、空間群 P4bm に属し、格子定数は  $a = 8.7404$  (Å),  $c = 8.1360$  (Å) であることがわかった。

合成した KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶の結晶方位を背面 X 線ラウエ法で特定し、ダイシングソーで単結晶を切り出すことにより、A 面および C 面をそれぞれ有する電気測定用試験片を作製した。また、試験片の表面に DC スパッタ法で金電極を形成し、KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶の分極反転特性を評価した。図 1(a), (b) はそれぞれ a 軸、c 軸方向の分極反転特性である。これらの結果から、c 軸方向のみで強誘電性ヒステリシスループが得られていることがわかる。また、c 軸方向の自発分極の存在を明確にするために、残留電荷測定法によって、c 軸方向の残留分極カーブを測定した(図 1(c))。自発分極は c 軸方向に確かに存在し、自発分極値は 0.11 μC/cm<sup>2</sup>、抗電界は 8.5 kV/cm と見積もることができた。

また、インピーダンスアナライザを用いて KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶の誘電率を測定した。室温においては a 軸、c 軸方向ともに 20 程度の比誘電率を有する低誘電率材料であることが明らかとなった。また、誘電率の温度依存性を測定した結果、25 ~ 600 の温度範囲で相転移に伴う誘電異常は観察されなかった。高温 X 線回折測定でも 25 ~ 400 の温度範囲で相転移がないことを確かめており、これらの結果は KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が高いキュリー点 ( $T_C$ ) を有することを示唆した。以上の電氣的測定結果をまとめると、KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は低誘電率、高  $T_C$  の強誘電体であり、これを結晶化学的に理解することが重要であるといえる。

密度汎関数理論に基づくノルム保存型擬

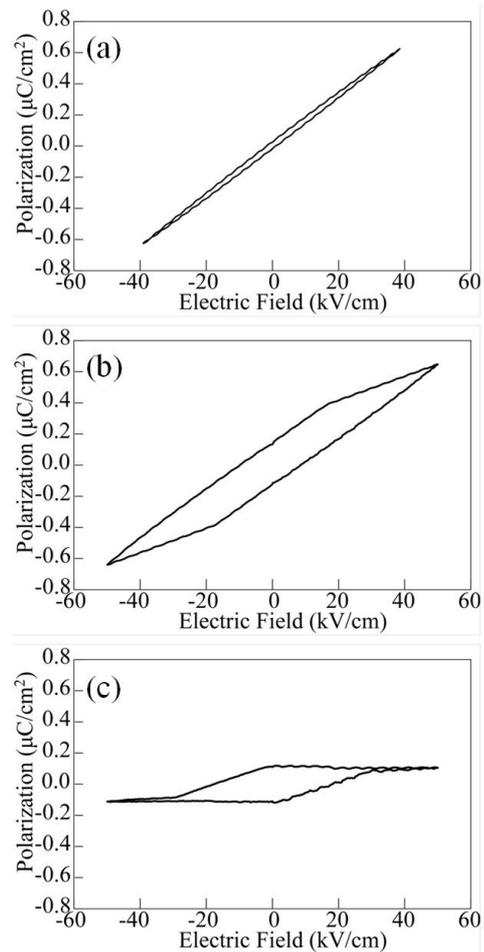


図 1 KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 単結晶の分極反転特性 ((a) a 軸方向, (b) c 軸方向). (c) c 軸方向の残留分極曲線。

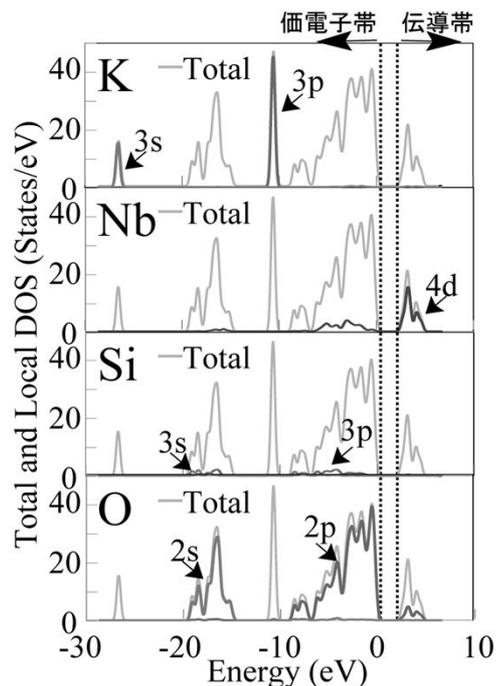


図 2 KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 電子状態密度。

ポテンシャル法, 交換相関ポテンシャルには局所密度近似 (LDA) を用いて  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  について第一原理計算を行なった. また, フォノン分散の計算には摂動論 (DFPT) を用いて線形応答を計算した. 構造最適化により得られた正方晶  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の電子状態密度を図 2 に示す. 注目すべき点は, Nb の 4d 軌道と O の 2p 軌道が重なり, 混成軌道を形成していることである. ペロプスカイト型構造を持つ変位型強誘電体  $\text{KNbO}_3$  においては Nb-4d と O-2p の混成が強誘電性の起源であるとされている.  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  における Nb-4d と O-2p の混成は  $\text{KNbO}_3$  と共通するものであり, 構造の観点から見ても,  $\text{NbO}_6$  八面体を持つ点で類似する. したがって,  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  では Nb の 4d 軌道と O の 2p 軌道の混成によって,  $\text{NbO}_6$  八面体中の  $\text{Nb}^{5+}$  が  $[001]$  方向に変位し, これが自発分極の起源となっている.

また,  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の高温常誘電相と考えられる  $P4/mbm$  の構造と室温強誘電相である  $P4bm$  の構造について, フォノン分散を計算した. その結果,  $\text{NbO}_6$  八面体内で  $\text{Nb}^{5+}$  が  $\langle 001 \rangle$  方向に振動するようなフォノンモードがソフトモードであり, キュリー点以下で同フォノンモードが凍結することによって強誘電性が発現することが明らかとなった. また, 同フォノンモードにおいて  $\text{SiO}_4$  四面体は  $\text{Nb}^{5+}$  と逆位相で振動することから,  $\text{SiO}_4$  四面体の存在は誘電率を低下させる要因になっていると考えられる.

$\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の誘電特性を定量的に説明するために,  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  単結晶のテラヘルツ領域における誘電分散スペクトルを測定した. 図 3 は  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  単結晶の  $c$  軸方向の複素誘電率スペクトルである.  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の  $c$  軸方向の誘電率に寄与する赤外活性の  $A_1$  モードは 19 個存在し, 複素誘電率スペクトルはかなり複雑である. ただし, 低周波数における比誘電率 20 という値を決定付けているのは,  $118 \text{ cm}^{-1}$  付近に存在する 1 つのフォノンモードであることがわかる. このフォノンモードは, 第一原理計算の結果との比較から,  $\text{NbO}_6$  八面体内で  $\text{Nb}^{5+}$  が  $\langle 001 \rangle$  方向に振動するようなフォノンモード, すなわちソフトモードであった. したがって, ペロプスカイト型酸化物  $\text{KNbO}_3$  と同様に,  $\text{NbO}_6$  八面体内で  $\text{Nb}^{5+}$  が  $\langle 001 \rangle$  方向に振動するような振動モードが  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の誘電率を支配しているといえる.

## (2) 高密度 $\text{SrTaO}_2\text{N}$ 厚膜の誘電特性

AD 法を用いて  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板に, 厚さ  $40 \sim 50 \mu\text{m}$  の高密度  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  厚膜を製膜することができた. これを  $600^\circ\text{C}$  で熱処理すると, 厚膜の表面に亀裂は生じ, 一部, 厚膜が剥離した. これを引き剥がすことにより,  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  程度の面積を持つ自立膜を得た. また,  $600^\circ\text{C}$  で 10 時間熱処理することにより結晶性を向上させた.

表面に金電極を形成し, インピーダンスアナライザを用いて  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  自立膜の誘電特性

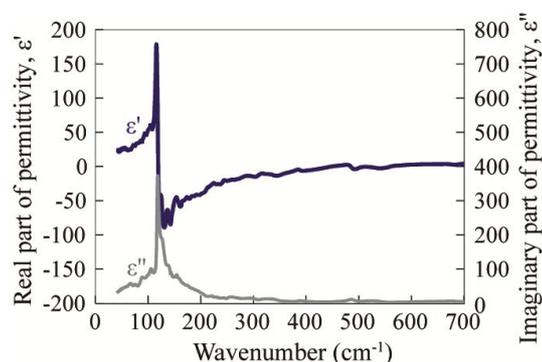


図 3 THz 領域における  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の誘電スペクトル ( $c$  軸方向).

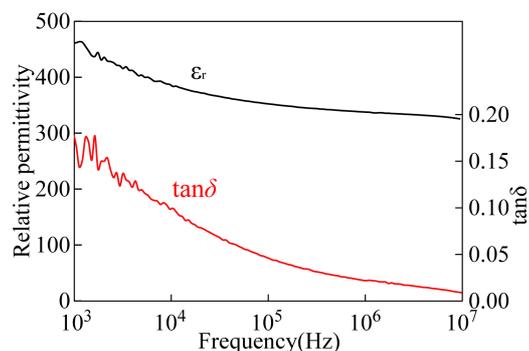


図 4  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  厚膜の誘電特性.

を評価した. 図 4 は  $1 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$  における誘電率と誘電損失である. 比誘電率は  $330 \sim 470$  の値をとり, 誘電損失は  $1 \sim 18\%$  の値を示した.  $1 \text{ MHz}$  における値は比誘電率 420, 誘電損失  $0.2\%$  であった. タンタル系のペロプスカイト型酸化物は, 本研究で得られた  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  の比誘電率 330 には及ばない. 例えば, タンタル酸カリウム ( $\text{KTaO}_3$ ) の比誘電率は室温で 240 である. 誘電率の上昇は約  $40\%$  であり, 窒素置換による誘電率の向上が有意であると結論付けられる.

## (3) $\text{SrTiO}_{3-3x}\text{N}_{2x}$ 系単結晶の誘電特性

$\text{SrTiO}_3$  単結晶について, アンモニアガス流量  $0.1 \text{ L/min}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 24$  時間窒化処理を行なったところ, 無色であった試料は黄色に変化した. また, 熱処理時間が長いほど色が濃くなる傾向があった. 一方, Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3$  単結晶の場合は熱処理前に黒色であるが, 窒化処理によって黄色に変化した. XRD 測定の結果, 得られた試料は不純物のないペロプスカイト相であり, 格子定数は窒化前の  $\text{SrTiO}_3$  のそれとほぼ変わらないことがわかった. UV-Vis 透過スペクトルを測定することにより, 窒化処理を長くする, あるいは Nb ドープにより, 吸収端が長波長側にシフトすることがわかった. この結果は窒化反応の進行とともにバンド幅が狭くなったことを示唆する. また, XPS 測定では, いずれの試料においても N1s に対応する  $395 \text{ eV}$  のピークが

観測され、目的の酸素化物が確かに作製できていることが確認できた。また、ピーク強度の比較から、Nb ドープにより窒素置換量が増えることがわかった。SrTiO<sub>3</sub>の酸素イオンを窒素イオンに置換する場合、窒素イオンの価数(-3)は酸素イオンの価数(-2)と異なるため、一定の酸素欠陥を生成してペロブスカイト構造を形成する。Nb ドープした試料では、B サイトに置換した Nb<sup>5+</sup>が N<sup>3-</sup>の電荷補償に寄与するため、酸素欠陥の生成量を抑制し、窒素置換量を増やすことができると考えられる。

図5は室温における誘電特性の周波数依存性である。窒化処理を行なった SrTiO<sub>3</sub>単結晶は kHz 帯に分散があり、1 MHz で比誘電率  $\epsilon_r=340$ 、誘電正接  $\tan\delta=0.006$  を示した。一方、窒化処理を行なった Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>単結晶は kHz 帯で分散が少なく、1 MHz で  $\epsilon_r=410$ 、誘電正接  $\tan\delta=0.0018$  を示した。窒化前の SrTiO<sub>3</sub>単結晶と合わせて比較すると、窒素置換量の増加に伴い誘電率は有意に増加したことがわかる。

窒素置換による誘電率増大の起源を明らかにするために、遠赤外エリプソメータを用いて THz 帯の複素誘電率を測定し、格子振動やイオン分極の変化について検討した。Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>単結晶に関して窒化前後での誘電スペクトルの変化を図6に示す。窒化前後共に Slater モード、Last モードに起因する共振ピークが観られるが、窒化前後で変化が観られるのは特に Slater モードである。窒化後は Slater モードの共振周波数が低周波側にシフトし、その結果、低周波数における誘電率が増大している。すなわち、窒素置換によりソフトモードのソフト化が起き、イオン分極の増大によって誘電率が増大したものと結論付けられる。

## 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 6 件)

A. Sahashi, T. Hoshina, H. Takeda, and T. Tsurumi, "Fabrication of ferroelectric silicate KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> single crystal" *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122** (2014) 389-392, 査読有。

DOI: 10.2109/jcersj2.122.389

T. Hoshina, K. Kanaehara, H. Takeda, and T. Tsurumi, "Terahertz dielectric response of single-domain BaTiO<sub>3</sub> measured by far-infrared spectroscopic ellipsometry" *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 09PD03-1-6, 査読有。

DOI: 10.7567/JJAP.53.09PD03

T. Hoshina, A. Sahashi, H. Takeda, and T. Tsurumi, "Fabrication and characterization of dielectric strontium titanium oxynitride single crystal" *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 10NB05-1-4, 査読有。

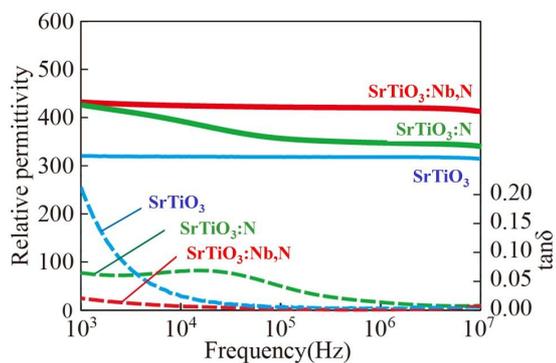


図5 窒素ドープ SrTiO<sub>3</sub>の誘電特性。

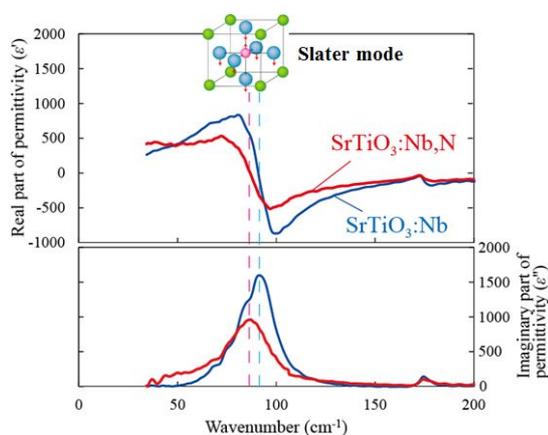


図6 窒素ドープ SrTiO<sub>3</sub>の THz 誘電応答。

DOI: 10.7567/jjap.54.10NB05

K. Kanaehara, T. Hoshina, H. Takeda, and T. Tsurumi, "Terahertz permittivity of rutile TiO<sub>2</sub> single crystal measured by anisotropic far-infrared ellipsometry" *J. Ceram. Soc. Jpn.* **123** (2015) 303-306, 査読有。

DOI: 10.2109/jcersj2.123.303

[学会発表](計 14 件)

T. Hoshina, K. Kanaehara, H. Takeda, and T. Tsurumi, "Measurement of THz Dielectric Response Using Far-infrared Spectroscopic Ellipsometry" *the 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics*, Hiroshima, 2014.8.18.

保科拓也, 金原一樹, 櫻井元春, 武田博明, 鶴見敬章, 「遠赤外エリプソメータによる誘電体材料の評価」日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 鹿児島, 2014.9.10.

保科拓也, 佐橋明, 金原一樹, 武田博明, 鶴見敬章, 「SrTiO<sub>3-3/2x</sub>N<sub>x</sub>系誘電体単結晶の作製と評価」第32回強誘電体応用会議, 京都, 2015.5.20.

保科拓也, 佐橋明, 森本有香, 金原一樹, 武田博明, 鶴見敬章, 「ペロブスカイト型

酸窒化物誘電体の作製と評価」日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム，富山，2015.9.17.

保科拓也，佐橋明，森本有香，金原一樹，武田博明，鶴見敬章，「ペロブスカイト酸窒化物誘電体の作製」第 25 回日本 MRS 年次大会，横浜，2015.12.9.

T. Hoshina, A. Sahashi, Y. Morimoto, K. Kanaehara, H. Takeda, and T. Tsurumi, “Dielectric Property of Strontium Titanate Oxynitride Crystal” *13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity*, Matsue, 2016.6.20.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

保科 拓也 (Hoshina Takuya)  
東京工業大学・物質理工学院・助教  
研究者番号：80509399