

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17915

研究課題名(和文) 酸素窒素の配列で物性を制御する新しい機能性無機材料の開発

研究課題名(英文) Preparation of new functional inorganic materials having a novel property controlled by a O/N configuration.

研究代表者

鱒淵 友治 (Masubuchi, Yuji)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80466440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物における酸素と窒素の比率や分布を制御する手法を開発し、それらが誘電性に与える影響を調べることを目的とした。ペロブスカイト型酸窒化物固溶体 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ を合成し、窒素のシス型配列が $x=0.2$ でも維持されることを明らかにした。さらにTi周りの多面体の歪みは増加し、この局所構造が誘電率の向上に寄与すると考えられた。窒化炭素 C_3N_4 を用いたペロブスカイト型酸窒化物の新しい合成手法を開発した。この手法ではアンモニア窒化法よりも低温の800℃で SrTaO_2N が得られ、生成物の格子定数変化から酸素窒素配列が異なる結晶構造が得られた可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated a way to control a ratio and configuration of oxide and nitride ions in oxynitride perovskites and relationship between the configuration and their dielectric property. We have obtained the following results. 1. We have prepared a series of oxynitride solid solution of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ and indicated the cis-configuration of nitride ions are retained at $x = 0.2$. The crystal structure of $x = 0.2$ increased the local octahedral tilting, which contributes to the increased dielectric constant of the oxynitride. 2. We have developed a new synthesis route of SrTaO_2N by using C_3N_4 as a reduction and nitridation source. SrTaO_2N powder was prepared by a reaction between $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and C_3N_4 at 800 °C which is 200 °C lower than that required in the ammonolysis reaction of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. The different lattice parameters of the obtained SrTaO_2N from those observed in the SrTaO_2N nitrided in NH_3 implies a formation of oxynitride having a different O/N distribution.

研究分野：無機工業材料

キーワード：酸窒化物 ペロブスカイト 誘電体 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

光学特性や電気特性を有する優れた無機材料の多くは酸化物や窒化物であり、種々の金属イオンを組み合わせることで高機能化が図られている。構造中に酸化物イオンと窒化物イオンの両方を含む酸窒化物は、電気陰性度や金属イオンとの結合性の異なる陰イオンが単一物質に同時に含まれることから、複金属酸化物などと同様に実用面でも有意な機能をもつ無機材料の創製と新規機能の発現が期待される物質群である。最近では、金属イオンとの結合性の違いが形成する局所的な構造が酸窒化物の特異的な物性発現の要因となっていることが分かり始めている。さらに、大気中に大量に存在する窒素と酸素によって物性を制御できる可能性があることから、元素戦略的にも重要な物質群である。

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、結晶構造中の TaO_4N_2 八面体における N のシス型配列に起因すると考えられており、最近では SrTaO_2N の緻密な薄片試料を用いて圧電応答も観察されている。一方で同じ SrTaO_2N でも、パルスレーザー堆積法を用いて SrTiO_3 基板上に作製したエピタキシャル膜は、リラクサー型誘電体マトリクス中の一部に強誘電的挙動を示すドメインを有し、第一原理計算によりこの強誘電性は窒化物イオンが TaO_4N_2 八面体の頂点サイトのみを占有したトランス型の配位に起因するとされている。

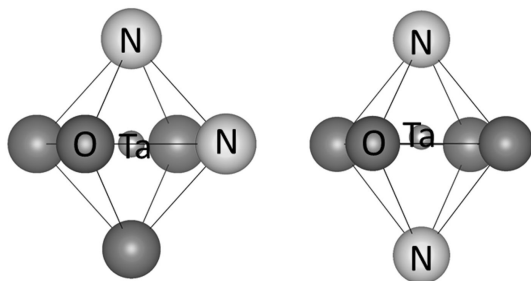


図1 TaO_4N_2 多面体における窒素のシス型(左)とトランス型配位(右)

このように同じ SrTaO_2N においても、合成法や形態によって O と N の配置が異なり物性に大きな違いが生じる可能性がある。さらに結晶系や陰イオン組成の異なる様々なペロブスカイト型酸窒化物が報告されており、酸窒化物固溶体を形成することで O/N 比を 3/0 から 1/2 まで幅広く制御することが可能である。このことからペロブスカイト型酸窒化物では、酸素と窒素というありふれた元素同士の比率や分布を制御することで、誘電性の発現や制御が可能になると期待できる。

2. 研究の目的

ペロブスカイト型酸窒化物では、固溶体を形成することで結晶系や O/N 比を幅広く制御することが可能であり、O/N 比や配列によ

っては SrTaO_2N を超える優れた誘電性が得られる可能性がある。しかし、酸窒化物固溶体に関する研究例は限られており、誘電性に関する報告は殆どない。

そこで、本研究課題では以下の3点を目的とした。

- (1) ペロブスカイト型 LaTiO_2N と SrTiO_3 の固溶体粉末を作製し、その誘電率を低融点パラフィンとの混合複合体の状態で測定し、O/N 比や分布と誘電率の関係を調べる。
- (2) O/N の分布を制御する手法として高温アニールが可能かどうか、様々なペロブスカイト型酸窒化物の熱安定性を調べる。
- (3) アンモニアを用いない新しい合成手法を開発することで、O/N 分布の制御が可能か検討する。

3. 研究の方法

(1) ペロブスカイト型酸窒化物 LaTiO_2N と酸化物 SrTiO_3 の固溶体 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ は、固相法で作製した対応する金属組成の酸化物前駆体をアンモニア窒化する手法で作製した。生成物の結晶相を粉末 X 線回折で評価し、格子定数の変化から固溶領域を見積もった。化学組成は XRF と酸素窒素分析を組み合わせることで算出した。酸窒化物固溶体の粉末を融解した低融点パラフィンと混合し金型に流し込むことで混合複合体を作製した。様々な混合比率の複合体の誘電率を測定することで、対数混合則から酸窒化物単体の誘電率を算出した。固溶体の結晶構造は、粉末中性子線回折データを用いて Rietveld 法で解析した。特に、酸素と窒素の分布について詳細に検討した。

(2) 高温熱処理で酸窒化物中の酸素と窒素の分布を制御できるか調べるために、様々な酸窒化物の熱安定性を検討した。アンモニア窒化法で作製したペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N 、 LaTiO_2N 、および BaTaO_2N の熱安定性を窒素とヘリウム雰囲気中の熱重量分析によって評価した。測定後の試料の結晶相は粉末 XRD で同定した。

(3) ペロブスカイト型酸窒化物の新しい合成手法を開発し、合成手法や合成温度で O/N の分布に変化が生じるか調べた。酸化物をアンモニア気流中で還元窒化する従来の手法ではなく、炭素や窒化炭素 C_3N_4 を用いてアンモニアを使用せずに窒化する手法に着目した。酸化物前駆体 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ を炭素または C_3N_4 と混合し、窒素気流中で加熱することで酸窒化物を合成した。得られた試料の結晶相を粉末 XRD で評価し、反応過程を熱重量分析で検討した。

4. 研究成果

(1) La_2O_3 、 SrCO_3 および TiO_2 を固相法で混合し焼成した酸化物前駆体をアンモニア窒化することで $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ 固溶体を合成した。x=0.2 までペロブスカイト構造を形成し、その格子定数は組成に対して直線的

に減少した。さらに酸素窒素分析結果から $x=0$ では $\text{LaTiO}_{2.0(1)}\text{N}_{1.0(1)}$ 、 $x=0.2$ では $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.2(1)}\text{N}_{0.8(1)}$ の理論値に近い値が得られ、 $x=0 \sim 0.2$ の範囲でペロブスカイト型の酸窒化物固溶体を得られたことを確認した。これらの酸窒化物粉末の比誘電率は低融点パラフィンとの混合複合体から算出した。比誘電率の値は $x=0$ で約 750 であり、 $x=0.2$ では 5×10^3 まで増加した。同様に算出した SrTaO_2N の比誘電率は 350 であることから、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ 固溶体は優れた誘電体となる可能性がある。

$x=0$ と $x=0.2$ の試料について、J-PARC の S-HRPD を用いて中性子回折データを室温で測定し、プログラム Z-Code を用いて Rietveld 解析した。いずれの試料も空間群 I-1 で最も残差が少なく解析された。 LaTiO_2N は TiO_4N_2 八面体において O/N(1) ~ O/N(3) の 3 つのアニオンサイトを有する。 $x=0$ の LaTiO_2N において、O/N(2)サイトの占有率が O/N=0.5/0.5 であり、他の 2 つが O/N=0.75/0.25 となったことから、 SrTaO_2N と同様のシス型の陰イオン配置を LaTiO_2N も有することが明らかになった。またシス型の八面体鎖は SrTaO_2N が c 軸方向なのに対して、 LaTiO_2N は $10\text{-}1$ 方向であった。

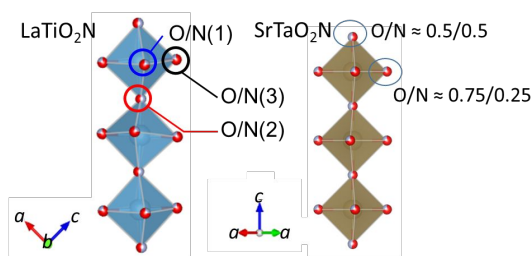


図1 LaTiO_2N および SrTaO_2N ペロブスカイトにおける TiO_4N_2 と TaO_4N_2 八面体鎖のアニオン分布

LaTiO_2N の La の一部を Sr で置換した $x=0.2$ の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.2}\text{N}_{0.8}$ は、 LaTiO_2N とは異なる O/N 組成をもつ。しかし、中性子回折データを用いて構造を解析したところ、 LaTiO_2N と同様に O/N(2)サイトの占有率は O/N=0.5/0.5 でほぼ一致した。他の 2 つのサイトは窒素含有量が少ないものの、どちらも O/N=0.85/0.15 となり、シス型のアニオンオーダーが維持されていると考えられた。

さらに $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.2}\text{N}_{0.8}$ は La^{3+} よりもイオン半径の大きい Sr^{2+} の置換によって Ti 八面体鎖の傾きが LaTiO_2N より減少し直線的になった。一方でアニオンの温度因子は大きく Ti 周りの八面体の歪みが大きいと予想される。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.2}\text{N}_{0.8}$ の局所的に歪みやすい構造は電場印加によって容易に分極され、大きな比誘電率を示した要因と考えられた。

(2) 陰イオン組成をある程度変化させてもペロブスカイト型酸窒化物において、シス型の陰イオン配置は維持され、八面体鎖の構造

によって誘電率の向上が狙えることが判明した。さらに高温熱処理で酸窒化物中の酸素と窒素の分布を制御できるか調べるために、様々な酸窒化物の熱安定性を検討した。

SrTaO_2N は窒素気流中で 1050 程度から重量減少が始まり、約 1450 程度から 2 段階目の重量減少が生じた。これらは、窒素の放出と関連し、1050 以上では $\text{SrTaO}_2\text{N}_{0.70}$ 組成のペロブスカイト酸窒化物となること、組成分析と XRD パターンから判明した。一方で、 LaTiO_2N は一段階目の窒素放出が 850 と低温で、1050 からペロブスカイト格子が分解した。両者の窒素放出温度はアンモニア窒化と同程度か、 LaTiO_2N においては窒化反応よりも低い温度であり、O/N 比を維持したままの高温熱処理には、アンモニアなどの雰囲気での熱処理が必要と考えられた。

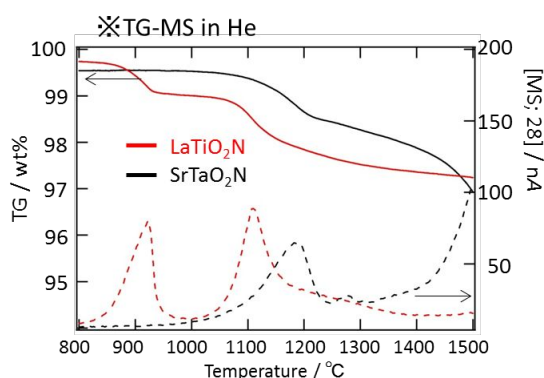


図2 LaTiO_2N および SrTaO_2N の熱重量分析曲線 破線は He 気流中で測定した窒素ガスの質量分析曲線

(3) 酸窒化物の合成は主にアンモニア窒化法が適用される場合が多いが、新たな合成手法を開発することで、O/N 分布の制御が可能を検討した。アンモニアを還元窒化に用いる代わりに、炭素や窒化炭素 C_3N_4 を還元剤や窒化剤として酸化物前駆体の窒化反応を窒素雰囲気中でおこなった。 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 前駆体の窒化反応に炭素を用いた炭素熱還元窒化法では、 SrTaO_2N が 1050 以上で生成するものの、上記(2)で調べた熱分解の生じる温度域であり、一部に炭素との副生成物 TaC が混在した。一方で窒化炭素 C_3N_4 を用いて $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ を還元窒化すると、従来のアンモニアを用いた反応よりも 200 低温の 800 で SrTaO_2N が生成した。これは原料酸化物が窒化炭素 C_3N_4 と反応し、その一部がシアン化物 SrCN_2 と Ta_3N_5 の中間生成物を形成したためと思われる。熱的に不安定で高活性な中間生成物の形成が低温合成の要因となったと思われる。粉末 X 線回折を用いた構造評価では、 c/a 軸比がアンモニア窒化法の場合とは異なっており、陰イオンの配列の異なる結晶構造が得られた可能性がある。今後、中性子回折などを用いたより詳細な構造評価を実施する必要がある。

<引用文献>

Y.-R. Zhang, Y. Masubuchi, et al., "Local anionic ordering and anisotropic displacement in dielectric perovskite SrTaO₂N" J. Ceram. Soc. Jpn., vol. 119, (2011) pp. 581-586.

S. Kikkawa, Y. Masubuchi, et al., "Ferroelectric response induced in cis-type anion ordered SrTaO₂N oxynitride perovskite", Chem. Mater., vol. 28, (2016) pp. 1312-1317.

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)

D. Habu, Y. Masubuchi, S. Torii, T. Kamiyama and S. Kikkawa, 「Crystal Structure study of dielectric oxynitride perovskites La_{1-x}Sr_xTiO_{2+x}N_{1-x} (x = 0, 0.2)」, J. Solid State Chem., 査読有、Vol. 237 (2016) pp. 254-257. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.02.024

鱒淵友治、吉川信一、「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」日本結晶成長学会誌、査読有、Vol. 43 (2016) pp. 176-182.

[学会発表](計 10 件)

Y. Masubuchi, D. Habu, S.-K. Sun, A. Hosono, S. Kikkawa, 「Crystal structure and dielectric property of perovskite-type oxynitrides」 The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design、2017 年 2 月 17 ~ 20 日、Okinawa (Japan)

只木幹也、鱒淵友治、吉川信一「窒化炭素 C₃N₄ を窒素源とする酸窒化物 SrTaO₂N の合成とその反応機構」第 55 回セラミックス基礎科学討論会、2017 年 1 月 12 ~ 13 日、岡山コンベンションセンター(岡山)

Y. Masubuchi, A. Hosono, S.-K. Sun, D. Chen, S. Kikkawa, 「Thermal stability and densification of perovskite type dielectric oxynitrides, ATaO₂N (A = Sr, Ba)」, 13th International Conference on Ceramic Processing Science, 2016 年 5 月 8 ~ 11 日、Nara (Japan)

鱒淵友治、土生大樹、陳黛茜、吉川信一、「ペロブスカイト型酸窒化物誘電体の熱分解と結晶構造」第 54 回セラミックス基礎科学討論会、2016 年 1 月 7 ~ 8 日、グランデはがくれ(佐賀)

D. Habu, Y. Masubuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, 「Crystal structure and dielectric property of perovskite-type oxynitrides La_{1-x}Sr_xTiO_{2+x}N_{1-x}」 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 15 ~ 20 日、Hawaii

(USA)

[その他]

北海道大学プレスリリース

http://www.hokudai.ac.jp/news/160219_eng_pr.pdf

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/strchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鱒淵 友治 (MASUBUCHI, Yuji)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80466440

(2) 連携研究者

吉川 信一 (KIKKAWA, Shinichi)

北海道大学・大学院工学研究院・特任教授

研究者番号：10127219