

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22227

研究課題名（和文）完全trans型ペロブスカイト酸窒化物強誘電体の実現と光電変換応用

研究課題名（英文）Synthesis of ferroelectric perovskite oxynitride with perfect trans-anion order and its application for photovoltaic energy conversion

研究代表者

廣瀬 靖（HIROSE, Yasushi）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・准教授

研究者番号：50399557

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：可視光吸収可能な強誘電体であるtrans型のアニオン配列をもつペロブスカイト酸窒化物薄膜の合成に取り組んだ。A₃+B₄+O₂N型酸窒化物では電荷中性なAN面とB₀₂面を持つtrans型が安定化すると理論予測されていたが、合成した薄膜でtrans型配列の増大は確認されなかった。Nを変調ドーブした薄膜の組成分析により、低温成長などで結晶中のNの拡散を抑制する必要があることが明らかになった。また、孤立電子対をもつSn²⁺をAサイトに導入し、正方晶歪を増強することでtrans型の安定化を狙ったが、Sn_xN_xの脱離により合成が困難であった。窒化物の脱離を抑制できる固相エピタキシー法が有望と結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

目標としていた完全trans型ペロブスカイト酸窒化物の合成には至らなかったが、課題（酸窒化物結晶中のアニオン拡散および熱力学的に不安定な窒化物の分解脱離）とその解決に向けた方策を明らかにした。また、酸窒化物/酸窒化物人工超格子の合成、エピタキシャル酸窒化物薄膜を前駆体に用いたトポクティブな窒化反応、逆光電子ホログラフィーによる単結晶薄膜中のアニオン配列評価といった新たな技術の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：The synthesis of perovskite oxynitride thin films with trans-type anion arrangement, a candidate for narrow-bandgap ferroelectric material, was studied. Although it was theoretically predicted that A₃+B₄+O₂N-type oxynitrides would stabilize the trans-type arrangement with charge-neutral AN and B₀₂ planes, no increase in the trans-type arrangement in the synthesized thin films was confirmed. Depth-profile analysis of the N modulation-doped thin films revealed that the diffusion of N in the crystals must be suppressed by low-temperature growth. As another approach, Sn²⁺ with electron lone pairs was introduced into the A site, which enhances the tetragonal distortion stabilizing the trans-type arrangement. However, the synthesis of such compounds was difficult due to the desorption of Sn_xN_x. It was concluded that a solid-phase epitaxy, which can suppress nitride desorption, is promising.

研究分野：応用物理学

キーワード：機能性薄膜材料 酸窒化物 強誘電体 アニオン配列 エピタキシャル成長 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

強誘電体にバンドギャップ (E_g) よりも大きなエネルギーの光を照射すると、励起された電子正孔対が自発分極の向きに応じて電荷分離する。この現象は半導体 pn 接合などの一般的な光電変換素子とは異なり、外部電場を用いた光電流の向きや大きさの可逆的なスイッチングや E_g を超える巨大な起電力の発生が可能のため[1][2]、極性を再プログラミング可能な光センサーや高効率太陽電池などへの応用が期待されている。しかし、室温で光起電力効果を示す強誘電体の多くは E_g が 2.7 eV 以上の酸化物 (BaTiO₃, PbTiO₃, BiFeO₃ 等) で、太陽光の大部分を占める可視光の利用効率が低いため、狭バンドギャップの強誘電体が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、狭バンドギャップ強誘電体の候補として、金属酸窒化物に注目した。酸窒化物は電気陰性度の小さな窒素が価電子帯上端を形成するため可視光域に E_g をもち、顔料や光触媒として広く用いられている。さらに、金属イオン周囲のアニオンの配位構造制御により強誘電性を発現することが第一原理計算から予想されている。例えば、ペロブスカイト酸窒化物である SrTaO₂N ($E_g=2.3$ eV) には Ta サイトの配位構造に cis 型と trans 型の 2 種類の構造が存在し (図 1) cis 型は常誘電体だが、trans 型は酸窒化物に匹敵する自発分極 (>50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を有する強誘電体となる [3,4]。一方、熱力学的には cis 型が安定なため、trans 型のみからなる結晶の合成例はない。本研究では、熱力学的に非平衡な薄膜成長プロセスを用い、完全 trans 型配列をもつペロブスカイト酸窒化物強誘電体の合成と光電変換素子への応用に挑戦する。

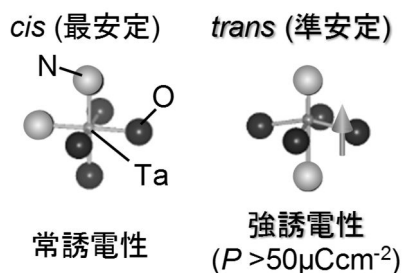
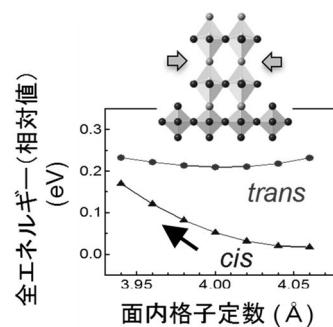


図 1. SrTaO₂N の配位構造と強誘電性の関係 (図中で Sr は省略)

3. 研究の方法

trans 型ペロブスカイト酸窒化物の合成戦略として、格子定数の小さな単結晶基板を用いたエピタキシャル成長による ab 面内への正方晶歪みの印可 (c 軸長 > a 軸長) が有効とされてきた (図 2) [3,4]。しかし、エピ成長による正方晶歪みには格子緩和による限界があり、(Ca,Sr)TaO₂N では完全 trans 型配列は実現困難であった [5]。そこで、以下の戦略を導入し、エピタキシャル歪みとの相乗効果による trans 型配列の合成を目指した。

- (1) 表面エネルギーによる自己組織化: 最近の第一原理計算によると、A サイトに +3 価、B サイトに +4 価のカチオンを含む酸窒化物の (001) 面では、電荷中性条件を満たす AN 面および BO₂ 面 (積層すると trans 型) が安定となる [6]。そこで、A³⁺B⁴⁺ 型の LnTiO₂N (Ln = 希土類) に着目し、表面エネルギーを利用して trans 型配列を自己組織化的に安定化する。
- (2) A サイト孤立電子対による正方晶歪みの増強: ペロブスカイト酸窒化物 ABO₃ の A サイトに 6s (5s) 孤立電子対を持つカチオン (Pb²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺) を導入すると、立体効果や酸素 2p 軌道との混成によってしばしば巨大な正方晶歪みが発現する。この効果を利用してペロブスカイト酸窒化物薄膜の正方晶歪みを増強し、trans 型配列を安定化する。



従来: エピ成長による正方晶歪み
⇒ 格子緩和による限界

↓

- 電荷中性面による安定化
- 交互堆積によるトップダウン制御
- A サイト孤立電子対の導入

図 2. trans 型酸窒化物の合成戦略

4. 研究成果

(1) 表面エネルギーによる自己組織化

はじめに、窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、LaTiO₂N のエピタキシャル薄膜を NdGaO₃ (ミスマッチ -0.56%) および GdScO₃ (ミスマッチ +2.24%) 単結晶基板上に合成した。GdScO₃ 基板上に合成した薄膜はほぼ立方晶であったのに対し、NdGaO₃ 基板上に合成した薄膜は (Ca,Sr)TaO₂N 薄膜における正方晶歪みの最大値と同程度の正方晶歪み (c/a = 1.045) を

示した(図3)。一方、両者の E_g は同程度で、第一原理計算で予想されている trans 型の生成に伴う E_{yg} の増大は観察されなかった。このため表面エネルギーのみを利用して、trans 型構造を自己組織的に合成することは難しいと考えた。

次に、AN/BO₂人工超格子合成に取り組んだ。予備検討として、LaTiO_x あるいは LaVO_x ターゲットをレーザーアブレーションし、RHEED の強度振動を見ながら RF ラジカルソースのシャッターを開閉して N ラジカルを供給することで、酸化物/酸窒化物の人工超格子構造を作製した。その結果、XRD 測定で明瞭なサテライトピークを示す LaTiO_{3-x}N_x/LaTiO₃ および LaVO_{3-x}N_x/LaVO₃ 人工超格子を合成することに成功した(図4)。一方、二次イオン質量分析を用いてアニオン組成の深さ方向分布を分析した結果、酸窒化物層だけでなく、酸化物層にも一定量の N が含まれることがわかった。これは合成中に N が格子中を容易に拡散することを示しており、熱力学的に準安定なアニオン配列の実現には低温成長により拡散を抑制する必要があることが示された。

(2) A サイト孤立電子対による正方晶歪みの増大

A サイトに Pb²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺などの 6s あるいは 5s 孤立電子対を含むカチオンを有するペロブスカイト酸窒化物として、SrTaO₂N の Sr²⁺サイトを Sn²⁺で置換した SnTaO₂N および LaTiO₂N の La³⁺サイトを Bi³⁺で置換した BiTiO₂N の合成を試みた。はじめに気相からの直接成長を試みたところ SnN_x および BiN_x の再蒸発が激しく、目的化合物を得ることはできなかった。一方、パイロクロア型の Sn₂Ta₂O₇ を NH₃ フロー中でアニール処理すると、SnN_x の脱離が抑制されトポタクティックに窒素が導入できることが明らかになった(図5)。そこで、室温で堆積した非晶質 SnTaO₂N 薄膜を NH₃ フロー中で加熱・結晶化する固相エピタキシー法を試みたが、結晶化よりも低温で SnN_x の脱離が始まり、ペロブスカイト結晶は得られなかった。適切なバリア層を用いて SnN_x の脱離を防ぐことで、問題を解決できると考えられる。

(3) その他の成果

ペロブスカイト酸窒化物結晶中のアニオン配列の新たな評価法として、走査型電子顕微鏡を用いた逆光電子ホログラフィー法を検討した。SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長した(Ca,Sr)TaO₂N 薄膜に対して O および N の特性 X 線を利用した干渉パターンの取得に成功し、アニオン配列の評価手法として有望なことを示した(図6)[7]。また、深さ分解能に優れたアニオン組成分析法である、飛行時間型の弾性反跳粒子検出装置を立ち上げた[8]。

参考文献

- [1] Choi *et al.*, Science **324**, 63 (2009)
- [2] Yang *et al.*, Nature Nanotechnology **5**, 143 (2010)
- [3] Page *et al.*, Chem. Mater. **19**, 4037 (2007)
- [4] Oka *et al.*, Sci. Rep. **4**, 4987 (2014)
- [5] Oka *et al.*, ACS Nano **11**, 3860 (2017)
- [6] Ninova *et al.*, J. Mater. Chem. A **5**, 11040 (2017)
- [7] Yamamoto *et al.*, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **246**, 147018 (2021).
- [8] Sugisawa *et al.*, Nuclear Instr. Met. B **503**, 68 (2021)

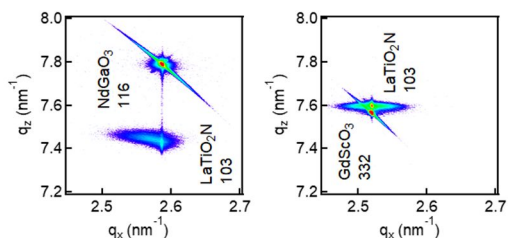


図3. (a) NdGaO₃ および GdScO₃ 基板上に成長した LaTiO₂N 薄膜の逆格子マップ

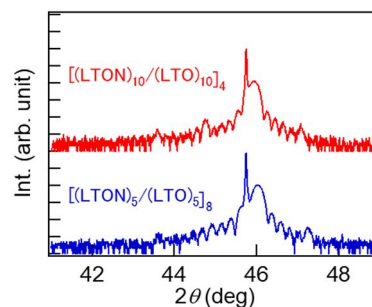


図4. [(LaTiO_{3-x}N_x)_n/(LaTiO₃)_n]超格子の XRD パターン

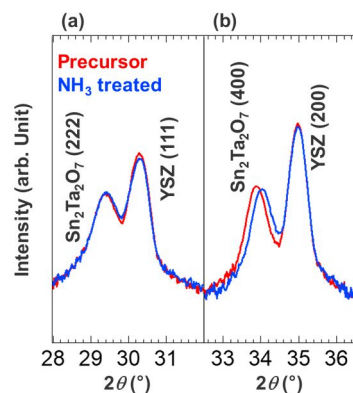


図5. NH₃ 処理によるパイロクロア型 Sn₂Ta₂O₇ 薄膜へのトポタクティック窒素導入

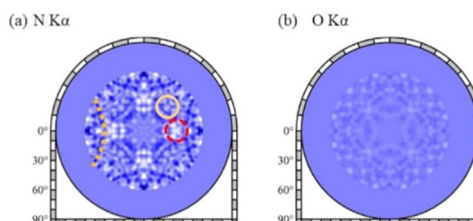


図6. SrTaO₂N エピタキシャル薄膜の逆光電子ホログラフィー。(a) N K 線、(b) O K 線から得られたパターン。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sugisawa Y., Harayama I., Takimoto Y., Wakasugi T., Hirose Y., Hasegawa T., Ishii S., Sekiba D.	4. 巻 503
2. 論文標題 Installation of TOF-E telescope ERDA in UTTAC at the University of Tsukuba: Analysis of metal-nitride-based multi-layer coatings on glasses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 68 ~ 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2021.07.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Yuta, Kimura Koji, Ang Artoni Kevin R., Hirose Yasushi, Hayashi Kouichi	4. 巻 19
2. 論文標題 X-ray Fluorescence Holography Measurement of Oxynitride Thin Film of CaTaO ₂ <sub>2</sub> <sub>N</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 99 ~ 103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2021.99	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Oka Daichi, Hirose Yasushi, Nakao Shoichiro, Fukumura Tomoteru, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 4
2. 論文標題 Electron localization induced by intrinsic anion disorder in a transition metal oxynitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42005-021-00777-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirose Yasushi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 94
2. 論文標題 Exploring Metastable Oxynitrides by Thin Film Growth Approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1355 ~ 1363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wakasugi Takuto, Hirose Yasushi, Nakao Shoichiro, Sugisawa Yuki, Sekiba Daiichiro, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 5
2. 論文標題 High-Quality Heteroepitaxial Growth of Thin Films of the Perovskite Oxynitride CaTaO ₂ N: Importance of Interfacial Symmetry Matching between Films and Substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13396 ~ 13402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Y., Ang A.K.R., Kimura K., Matsushita T., Hirose Y., Oka D., Hayashi K.	4. 巻 246
2. 論文標題 Anion arrangement analysis of oxynitride perovskite thin film with inverse photoelectron holography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 147018 ~ 147018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eispec.2020.147018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 廣瀬 靖
2. 発表標題 準安定な複合アニオン酸化物の薄膜合成と電子機能の探索
3. 学会等名 第134回 フロンティア材料研究所学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 雅人、廣瀬 靖、長谷川 哲也
2. 発表標題 スズ酸窒化物 (SnO _x N _y) 薄膜の電子輸送特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 若杉拓人、廣瀬靖、長谷川哲也
2. 発表標題 CaTaO ₂ N単結晶薄膜光電極を用いた水分解反応における界面对称性の重要性
3. 学会等名 第14回 物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 若杉拓人、廣瀬靖、長谷川哲也
2. 発表標題 化学エッチングによるCaTaO ₂ N単結晶薄膜の欠陥密度評価
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福本 通孝、廣瀬 靖、土井 雅人、杉澤 悠紀、関場 大一郎、長谷川 哲也
2. 発表標題 パイロクロア型Sn ₂ Ta ₂ O ₇ エピタキシャル薄膜のトポクティブ窒化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasushi Hirose
2. 発表標題 Functionalization of oxide-based mixed anion compound thin films
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 若杉 択人、廣瀬 靖、熊谷 啓、前田 和彦、長谷川 哲也
2. 発表標題 結晶面方位を制御したCaTaO ₂ N薄膜へのCoO _x の光析出と光電極特性への影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 若杉 択人、廣瀬 靖、熊谷 啓、前田 和彦、長谷川 哲也
2. 発表標題 CaTaO ₂ Nエピタキシャル薄膜の結晶面方位が水分解光電極特性に与える影響
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuto WAKASUGI, Yasushi HIROSE, Shoichiro NAKAO, Hiromu KUMAGAI, Kazuhiko MAEDA, Tetsuya HASEGAWA
2. 発表標題) Influence of Crystallographic Orientation on the Activity of Photoelectrochemical Water Splitting with CaTaO ₂ N
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸山 敬裕、近松 彰、廣瀬 靖、片山 司、長谷川 哲也
2. 発表標題 SrWO ₃ -xNx薄膜の作製とその電子輸送特性
3. 学会等名 第67回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 陰山 洋、荻野 拓、長谷川 哲也	4. 発行年 2021年
2. 出版社 丸善出版	5. 総ページ数 264
3. 書名 複合アニオン化合物の科学	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------