

非鉛系酸窒化物誘電体 LaTiO_2N のナノ領域極性構造

P7

Polar nano-region structure in lead free oxynitride LaTiO_2N

山浦淳一 jyamaura@mces.titech.ac.jp

東京工業大学 元素戦略研究センター

ペロブスカイト酸窒化物 AMX_3 (A = アルカリ土類金属、レアアース; M = Ti, Zr, Nb, Ta, W; X = O, N) は、酸素を窒素で置換することによって電子的性質が変化し、可視光反応型光触媒や Cd などを使用しない黄色系非毒顔料としての多数の報告がある物質である。さらに空気や水に安定な鉛フリー誘電体としても注目されている。例えば、 BaTaO_2N は比誘電率約 5000 という高い値を示し、相転移がなく温度変化も少ないといった特徴がある[1]。 SrTaO_2N では、薄膜やバルク体での強誘電性の報告もある[2]。高い誘電率の起源として、O と N の配列には、 MX_6 の X サイトをどのように占めるかという自由度がある。このような O/N 秩序化があった場合、O と N の共有結合性に差があるため、M 原子がシフトして極性が発生すると考えられている。しかしながら、実際にそのような原子変位を観測した例がこれまでなかった。

我々は、NIMS で合成された LaTiO_2N 粉末試料を用い、KEK-PF における放射光 XRD と EXAFS、J-PARC における中性子 PDF 解析から、これまで発見されてこなかった平均構造における歪と、局所的極性構造を明らかにした[3]。これらの実験は、いずれかが欠けても結論に達しないという点で、大型施設を利用したマルチプローブ測定の意義を示す結果となっている。

ここでは、中性子 PDF (原子対相関関数) 解析の結果を中心に紹介する。PDF は、異なる距離スケールにおける構造解析が可能な解析法である。図(a)は、300 K での $8 < r < 20 \text{ \AA}$ 範囲における PDF スペクトルである。この距離スケールにおいて、極性のない Imma モデルで FIT したところ、実験値をよく再現した。しかし、図(b)に示すように $r < 8 \text{ \AA}$ では、 Imma モデルでは実験値をうまく再現できなかった。つまり、この物質は、ナノスケールの領域で非極性モデル説明できない何らかの構造歪を有していることが明らかになった。この歪をもたらす結晶構造を、XRD や EXAFS、電顕などの情報をもとに考察した結果、極性構造を示す Ima2 モデルが唯一解でかつ実験値をうまく再現できることがわかった。図(c)は TiO_2N の構造を示したものである。La は示していない。長距離スケールでは、この Imma で表される平均構造で記述できる。Ti は八面体中心にあり、反転中心上に存在している。図(d)は、今回新たに判明した Ima2 モデルの構造で、 8 \AA 以下のナノスケールで成立する極性構造である。Ti は、八面体の中心から 0.1 \AA 程度シフトし(矢印)、同時に、O/N 原子も平均構造の位

置からシフトしている。この図では、O/N はランダムにサイトを占有している。O/N 秩序モデルでも解析を行い、O と N が隣り合うサイトを占める cis 型秩序モデルがより好ましいことも判明した。

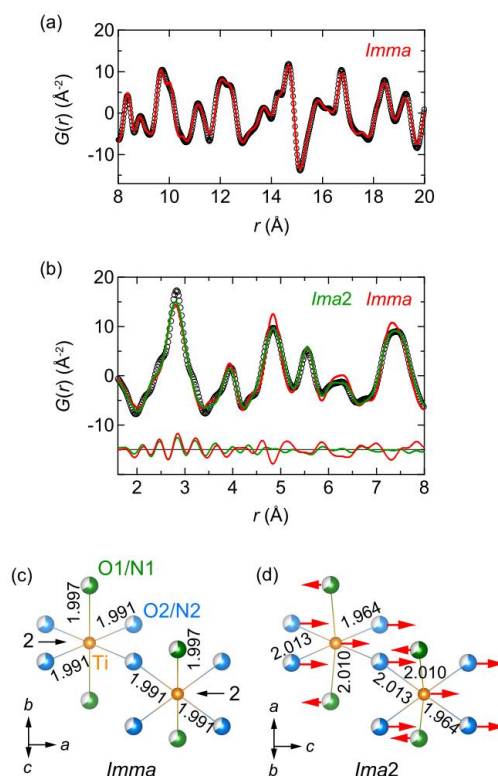


図 (a) $8 < r < 20 \text{ \AA}$ における PDF データ。(b) $r < 8 \text{ \AA}$ における PDF データ。緑の極性構造モデルでよく FIT できている。(c,d) Imma 非極性、 Ima2 極性構造モデル[3]。

【共著者(所属)】

J. Yamaura, S. Maki (東工大元素セ)・T. Honda, T. Otomo, H. Abe, Y. Murakami (KEK 物構研), Y. Matsui, A. Noviyanto, N. Ohashi (NIMS)

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型> 電子材料領域

【参考文献】

- [1] Y. I. Kim et al., Chem. Mat., 16, 1267 (2004).
- [2] D. Oka et al., Sci. Rep., 4, 4987 (2014).
- [3] J. Yamaura et al., Chem. Commun. in press.