

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2019AM0016 実験課題名(Title of experiment) 酸窒化物ペロブスカイト誘電体における局所構造を含めた詳細な結晶構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 山崎久美子 所属(Affiliation) TDK 株式会社 技術・知財本部	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA BL-20 実施日(Date of Experiment) 2019 年 7 月 2 日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

従来、中心対称性の平均構造として帰属されてきた $BaTaO_2N$ と $SrTaO_2N$ について、アニオンの分布も含めた本質的な結晶構造の再検討を行う。特に緻密な焼結体を用いて初めて観測出来た強誘電性と対応する中心対称性のない構造モデルの提案を最終的な目的とする。

ペロブスカイト型酸窒化物 $ATaO_2N$ ($A=Ba, Sr$) は酸化物イオンと窒化物イオンの作る TaO_4N_2 八面体における窒化物イオンの局所的な cis 型配列による中心対称性のない構造が、その誘電性に寄与していると考えられている(図 1)。窒化物イオンと酸化物イオンは陰イオンの電荷は異なるものの、イオンサイズが類似しているところから、結晶全体にわたって cis 型配列を保つことは容易ではなく、かなり乱れのある構造になっている可能性がある。そこで先行研究では、粉末中性子回折データを用いて中心対称性の構造モデルでのみ構造精密化がなされてきたものと思われる。強誘電性を発現する中心対称性のない構造モデルでの解析事例は殆どない。北海道大学のグループでは、結晶構造が中心対称性を持たないことを SHG シグナルの発生やラマン分光スペクトルから確認している。

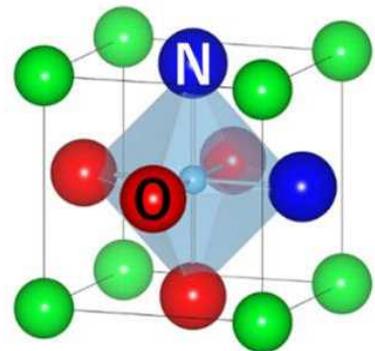


図 1 ペロブスカイト型酸窒化物 ABO_2N の O/N 規則分布モデル

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

ペロブスカイト型酸窒化物 BaTaO_2N と SrTaO_2N の粉末

2.2 実験方法(Experimental procedure)

ペロブスカイト型酸窒化物 BaTaO_2N と SrTaO_2N の粉末中性子回折データを室温で測定した。各粉末試料を直径 6 mm のバナジウム管にそれぞれ高さ 51 mm、54mm 充填した。その重さは順に 2.03g、1.77g であった。解析に必要な十分な強度を得るため中性子ビームを各1時間照射した。

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図 2 に iMATERIA で得た BaTaO₂N 試料に関する結果を示す。従来のモデルである Pm-3m に帰属されるピークが観測され、それ以外のピークは観測されなかった。しかしながら、強度比において Pm-3m からのずれがあり、Z-Rietveld による解析において残差が見える。中心対称性のない構造の場合は得られる強度比が Pm-3m とは異なるため、これらの構造がどの程度含まれることが見込まれるかについて解析を進めている。同様に図 3 に示すように SrTaO₂N 試料についても解析を進めている。

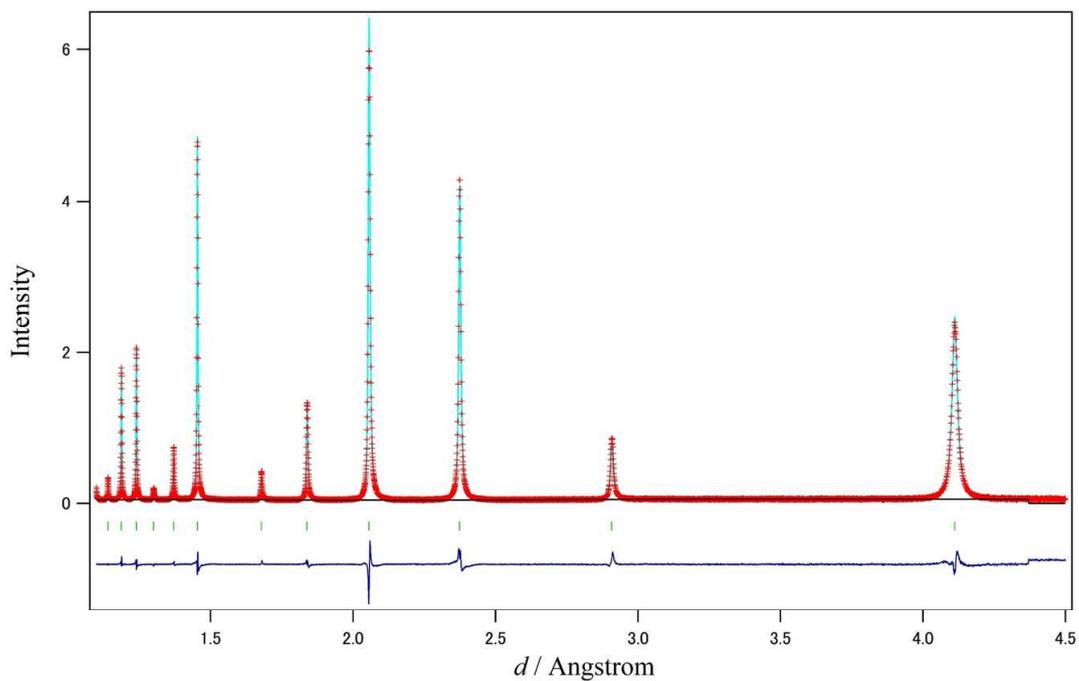


図 2 中性子回折解析データ(BaTaO₂N 粉末)

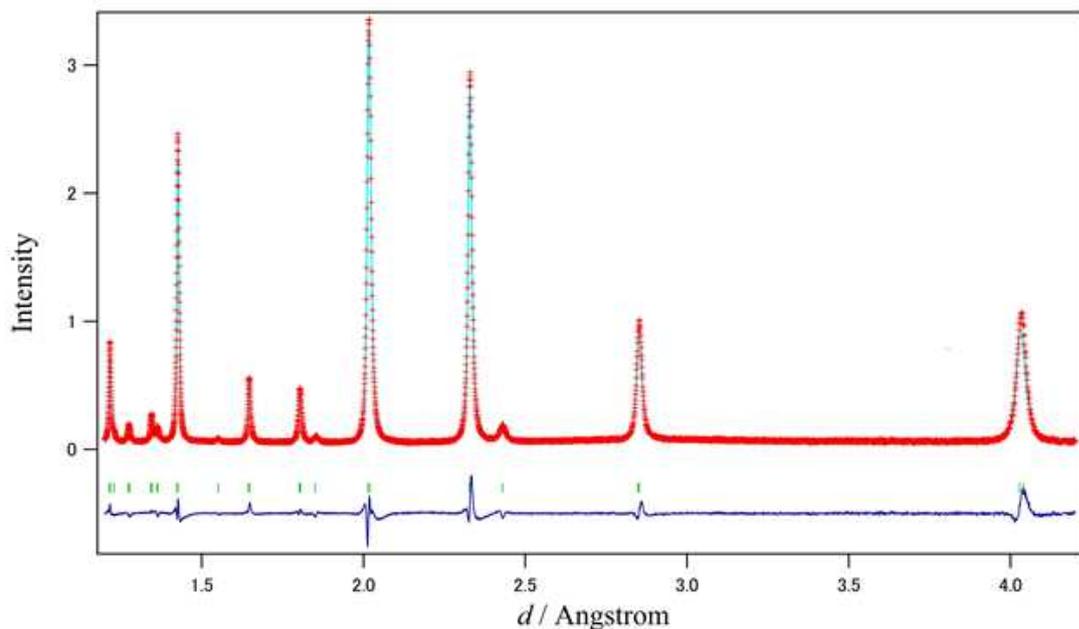


図 3 中性子回折解析データ(SrTaO₂N 粉末)

4. 結論(Conclusions)

BaTaO₂N および SrTaO₂N は新たな電子機能性材料として期待される材料である。その特性、例えば誘電性や圧電性は、結晶内での酸素および窒素の並び方により発現すると示唆されているが、その解析の難しさのみならず、実験目的にも記載したように試料中で既に ON の規則配列が乱れやすく統計的な平均構造でしか解析されない理由から、軽元素の配置は不明な部分も多い。今回の解析を進めることで、誘電性や圧電性といった物性の起源を十分に説明できる結果が得られることを期待している。また、今回の測定結果を基に、今後も中性子線回折を利用し、多様な酸窒化物の結晶構造の解明を進めることで電子材料の開発を促進していきたい。