

配位構造の異なる酸窒化物結晶の作り分けに成功 —格子歪みを使って酸素と窒素の並び方をコントロール—

1. 発表者： 長谷川 哲也（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 教授、
神奈川科学技術アカデミー透明機能材料グループ リーダー）
廣瀬 靖（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 准教授）
岡 大地（東北大学大学院理学研究科化学専攻 助教）
松井 文彦（奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 准教授）
小口 多美夫（大阪大学産業科学研究所 教授）
室 隆桂之（高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 主幹研究員）
林 好一（名古屋工業大学大学院工学研究科物理工学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ 酸素と窒素を陰イオン（アニオン）として含むタンタル酸窒化物の単結晶薄膜を合成し、タンタル周囲の酸素と窒素の幾何学的な配置（配位構造）の制御に成功しました。
- ◆ 薄膜を堆積する基板との化学結合を利用して、異方的な圧力（格子歪み）を制御しながら高品質な結晶を成長させたことがポイントです。
- ◆ 異なる配位構造の複合アニオン化合物結晶を格子歪みの調整によって作り分けができることを実証した初めての例で、配位構造制御に基づく新たな光・電子機能材料の開発につながると期待されます。

3. 発表概要：

東京大学大学院理学系研究科の長谷川哲也教授、廣瀬靖准教授、東北大学大学院理学研究科の岡大地助教らの研究グループは、神奈川科学技術アカデミー、奈良先端科学技術大学院大学、大阪大学、高輝度光科学研究センター、名古屋工業大学と共同で、金属酸窒化物の単結晶薄膜を合成し、金属イオン周囲の酸化物イオンと窒化物イオンの配位構造を制御することに成功しました。

結晶中に複数種のアニオンを含む複合アニオン化合物は、金属イオン周囲のアニオン種の配位構造によって物理的・化学的な性質が大きく変化しますが、配位構造の異なる結晶を作り分ける方法は確立されていませんでした。今回、研究グループは複合アニオン化合物の一種であるタンタル酸窒化物の単結晶薄膜を合成し、薄膜と基板の化学結合を利用して格子歪みを印加しながら結晶成長させました。その結果、格子歪みの大きさを変えることで、最安定で *cis* 型の配位構造のみからなる結晶と準安定な *trans* 型の配位構造を含む結晶を作り分けることに成功しました。この結果は、可視光を吸収可能な強誘電体など、新たな光・電子材料の開発につながると期待されます。

4. 発表内容：

物質の性質は原子の配列と密接に関係しています。このため、原子の配列をねらい通りに制御する技術は優れた材料の開発に必要不可欠です。有機化学や錯体化学の分野では、官能基や配位子といった「部品」をうまく組み立てることで、さまざまな機能をもつ分子が合成されています。一方、無数の原子やイオンが連続的に結合した固体結晶では、このような合成が可能な化合物は少なく、原子配列の精密な制御は重要な課題の一つです。

本研究の対象である酸窒化物は、結晶中に複数のアニオン種を含む複合アニオン化合物の一種で、塗料や蛍光体、半導体光触媒などに応用されていますが、原子配列制御の対象としても興味深い物質です。酸窒化物ではアニオン (O^{2-} と N^{3-}) が結晶格子中の等価な位置を占めることができるため、金属イオン周囲のアニオンの配位構造にはいくつかのパターンが可能です。 ABO_2N (A, B は金属元素) の組成をもつペロブスカイト型構造の酸窒化物では、*cis*型と *trans*型の二通りの配位構造が存在し (図 1)、異なる物理・化学的性質を示します。例えば、ペロブスカイト型のタンタル酸窒化物は *trans*型構造では強誘電性 (注 1) を示すことが第一原理計算 (注 2) によって予想されており、鉛を含まない強誘電体や可視光応答可能な光電変換素子などへの応用が期待されています。しかし、熱力学的には *cis*型の構造が安定なため、準安定状態である *trans*型構造を合成した例はこれまでありませんでした。

研究グループは今回、一般的な粉末合成法ではなく、原子を一層ずつ積み重ねて単結晶性の薄膜を合成するエピタキシー (注 3) 技術を活用することで、*cis*型構造と *trans*型構造のペロブスカイト型タンタル酸窒化物の作り分けに成功しました。第一原理計算によると、*trans*型構造は *cis*型構造に比べて窒素-タンタル結合方向に伸びた結晶格子を持つと予想されています。そこで、研究グループは、タンタル酸窒化物よりも結晶格子が小さいチタン酸ストロンチウム基板上に薄膜を合成することで面内 (横) 方向に圧縮応力を印加し、結晶格子を歪ませることで *trans*型の配位構造を安定化できると考えました (図 2a)。

実験ではまず、基板からの圧縮応力を調整するために、酸窒化物薄膜の格子の大きさを決めるスペーサーの役割をする金属元素 (図 1 中の原子 A) としてイオン半径の小さなカルシウム (Ca) と大きなストロンチウム (Sr) を含む薄膜を合成しました。両者の割合を系統的に変えた結果、 Ca と Sr を 50%ずつ含む薄膜で約 5%の大きな格子歪みを印加できました (図 2b)。合成した薄膜中の酸素と窒素の配列は、直線偏光 X 線吸収分光法 (注 4) で観察しました。大型放射光施設 SPring-8 (注 5) の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU で測定を行い、第一原理計算によるシミュレーションと比較した結果、格子歪みの印加に伴って窒素がタンタルを挟んで面直方向に整列した *trans*型構造の割合が増えることが明らかになりました (図 3)。さらに、透過型電子顕微鏡を用いた観察でも *trans*型構造の生成を支持する結果が得られました。

これらの結果は、酸窒化物結晶中の配位構造を印加する格子歪みの調整によって制御可能なことを初めて実証したものです。近年、強誘電体の電気分極を利用した太陽電池や光センサーが提案されていますが、*trans*型タンタル酸窒化物は可視光を吸収可能な強誘電体であるため、これらの素子の高効率化につながる可能性があります。配位構造の制御は、分子材料において光学特性や磁気特性の設計法として広く活用されています。歪みを利用した配位構造の制御法は、酸フッ化物や酸水素化物といった他の複合アニオン化合物に対しても応用可能なことから、新たな光・電子機能をもった固体材料開発への展開も期待されます。

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業チーム型研究 (CREST) 研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」(研究総括：玉尾皓平理研グローバル研究クラスター長)の研究課題「軽元素を活用した機能性電子材料の創出」、科学研究費補助金 新学術領域「3D 活性サイト科学」(領域代表：大門寛)の支援を受けて行われました。また、本研究の一部は、公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー「透明機能材料」グループの研究の一環として実施されました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「ACS Nano」オンライン版

論文タイトル：Strain Engineering for Anion Arrangement in Perovskite Oxynitrides

著者：Daichi Oka, Yasushi Hirose, Fumihiko Matsui, Hideyuki Kamisaka, Tamio Oguchi, Naoyuki Maejima, Hiroaki Nishikawa, Takayuki Muro, Kouichi Hayashi, and Tetsuya Hasegawa

DOI 番号：10.1021/acsnano.7b00144

アブストラクト URL：<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.7b00144>

6. 注意事項：

日本時間 3 月 29 日 (水) 午後 4 時 (アメリカ太平洋時間：3 月 29 日 (水) 午前 0 時)以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

(研究に関すること)

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻

教授 長谷川 哲也 (はせがわ てつや)

TEL：03-5841-4353 E-mail：hasegawa@chem.s.u-tokyo.ac.jp

准教授 廣瀬 靖 (ひろせ やすし)

TEL：03-5841-7595 E-mail：hirose@chem.s.u-tokyo.ac.jp

東北大学 大学院理学研究科 化学専攻

助教 岡 大地 (おか だいち)

TEL：022-795-3585 E-mail：daichi.oka.d2@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東京大学 大学院理学系研究科・理学部

特任専門職員 武田加奈子、教授・広報室長 山内 薫

TEL：03-5841-0654 E-mail：kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

東北大学大学院理学研究科・理学部

広報・アウトリーチ支援室 佐和 由紀

TEL：022-795-6708 E-mail：sci-pr@mail.sci.tohoku.ac.jp

奈良先端科学技術大学院大学

企画・教育部 企画総務課 広報渉外係 小西 健

TEL：0743-72-5026 E-mail：s-kikaku@ad.naist.jp

大阪大学 産業科学研究所
広報室
TEL 06-6879-8524 E-mail : kouhou@sanken.osaka-u.ac.jp

名古屋工業大学
企画広報課 広報室 村上 侑
TEL : 052-735-5004 E-mail : pr@adm.nitech.ac.jp

(SPring-8/SACLA に関すること)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)
利用推進部 普及啓発課
TEL : 0791-58-2785 E-mail : kouhou@spring8.or.jp

8. 用語解説 :

(注1) 強誘電性

電場を外から加えない状態でも自発的に電気分極を示し、その向きを電場によって反転可能な性質。強誘電性を示す物質を強誘電体と呼ぶ。

(注2) 第一原理計算

モデル化や経験的パラメータを用いず、基礎物理定数から物質内部の電子状態を数値計算し、さまざまな物理的・化学的性質を研究する手法。

(注3) エピタキシー

格子定数が近い単結晶基板結晶の上に、類似の結晶構造を持つ薄膜結晶を成長させる技術。それにより作成された薄膜をエピタキシャル薄膜と呼ぶ。格子定数がわずかに異なる基板上に高品質な結晶を合成することで、薄膜面内方向に数万気圧に相当する圧力を印加することができる。

(注4) 直線偏光 X 線吸収分光法

X 線を試料に照射した際に試料中の原子内部で生じる電子の励起に伴い、X 線の一部が吸収される。この吸収を X 線の波長毎に観察する手法を X 線吸収分光法と呼び、原子周囲の微細構造を分析するのに用いられる。特に、X 線の電場の振動方向を一方向に固定した直線偏光 X 線を用いた測定では結晶の方位に依存した構造の違いを検出することができる。直線偏光した X 線の偏光方向に依存して吸収が変わる性質、またはその吸収変化の度合いを線二色性と呼ぶ。

(注5) 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある、理化学研究所が所有する放射光施設。放射光とは電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する細く強力な電磁波のことで、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

9. 添付資料：

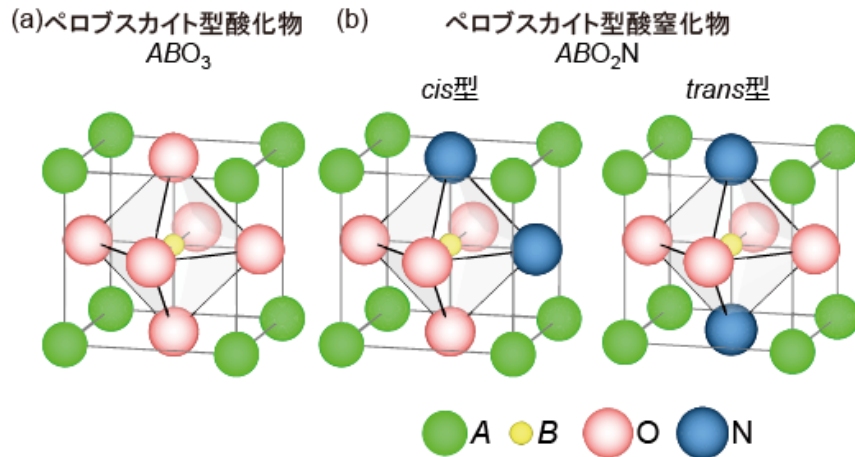


図1 (a)ペロブスカイト型酸化物と(b)ペロブスカイト型酸窒化物の結晶構造

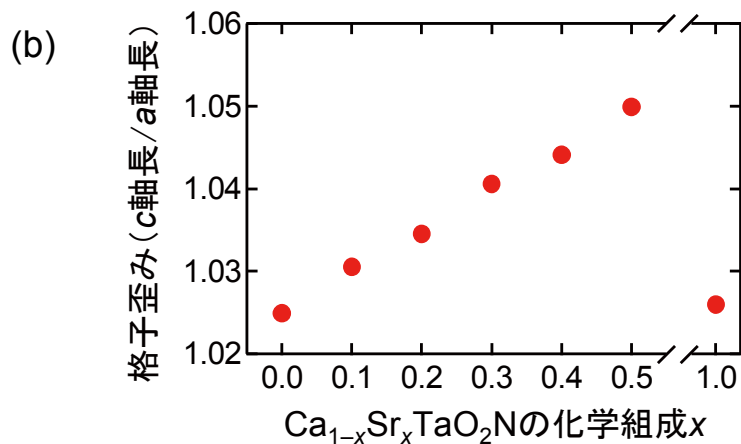
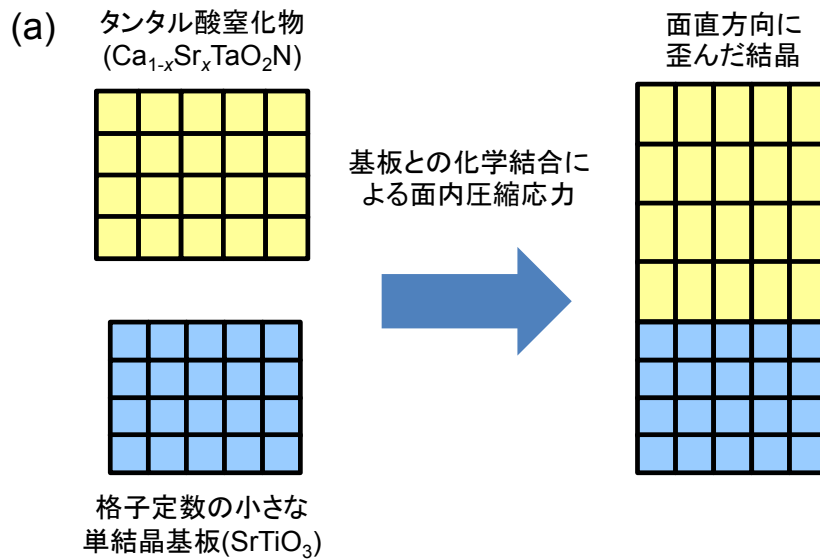


図2 (a)エピタキシー技術による格子歪みの印加。格子定数のわずかに小さな基板を使うことで薄膜に面直方向に伸長する歪みを印加できる。(b) $Ca_{1-x}Sr_xTaO_2N$ 薄膜の化学組成 x と面直方向の格子定数および歪みの割合 (面直方向と面内方向の格子定数の比) の関係。 $x=0.6$ 以上では、基板との格子定数の差が大きすぎて結晶に欠陥が導入され、歪みが緩和してしまう。

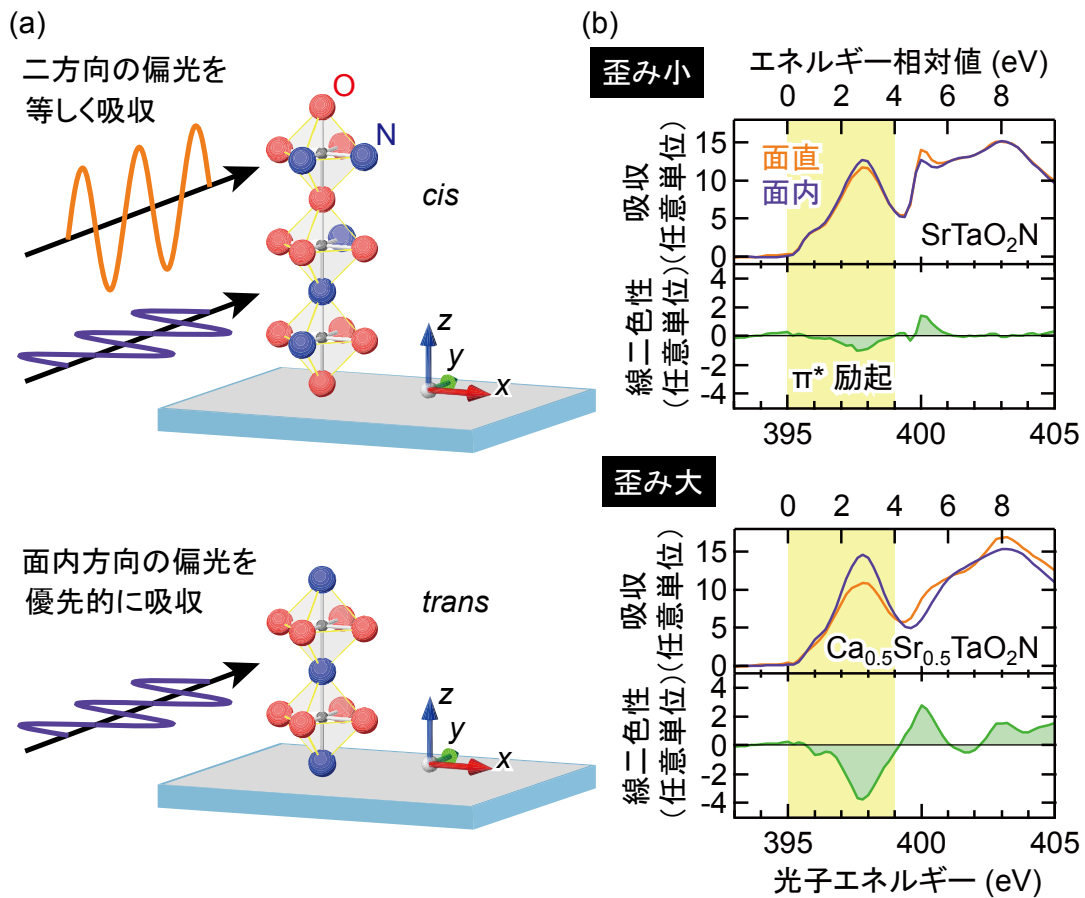


図3 (a)*cis*型構造と *trans*型構造の X線吸収の違い。酸素と窒素の電子軌道の広がる方向はタンタルに対して配位する位置によって変化する。*cis*型の結晶格子がランダムに並んだ状態では縦横両方向に偏光した X線が等しく吸収されるが、窒素が面直（縦）方向に並んだ *trans*型構造では、窒素は面内（横）方向に偏光した X線をより強く吸収する。(b)歪みの小さな SrTaO_2N 薄膜と歪みの大きな $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TaO}_2\text{N}$ 薄膜で観察された窒素の X線吸収スペクトル。線二色性は面直偏光の吸収から面内偏光の吸収を引いた差分を表す。