



樽淵 友治

(北海道大学大学院工学研究院 物質化学部門)

### <研究タイトル>

## 酸窒化物無機材料の酸素と窒素が形成する特異な結晶構造の解明

### <研究概要>

金属酸窒化物は、その結晶構造中に酸化物イオンと窒化物イオンを含むことから、従来の金属酸化物や窒化物とは異なる新しい機能の発現が期待される無機材料である。最近では、可視光応答型光触媒や無害無機顔料、白色 LED 用蛍光体など実用面での研究も盛んになってきている。

金属酸窒化物の機能を理解するためには、それらの結晶構造を解明する必要がある。酸化物イオンと窒化物イオンは周期律表で隣同士のイオンであり、そのイオン半径がほぼ同じことから、酸窒化物においても酸化物や窒化物の陰イオンサイトの一部を相互に置き換えた結晶構造が予想される。しかし、電気陰性度や金属イオンとの結合性の違いによって、陽イオン周りに酸化物イオンと窒化物イオンが特異的な配列を形成し、その局所的な陰イオン配置が新しい機能性を生み出す場合もある。

本研究では、様々な新規機能性酸窒化物について、中性子回折や X 線吸収分光法を用いて、両陰イオンが形成する特異的な結晶構造と、これらによる機能発現機構を明らかにした。

#### 1. ペロブスカイト型酸窒化物における窒素の局所的規則配列構造

ペロブスカイト型タンタル酸窒化物  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  は、周波数および温度依存性の少ない、優れた誘電体材料として期待される酸窒化物である。その結晶構造を中性子回折を用いて解析したところ、 $\text{TaO}_4\text{N}_2$  八面体の頂点と面内サイトのそれぞれ  $1/2$  と  $1/4$  を窒化物イオンが占有し、頂点サイトが  $c$  面内で大きな原子変位を示した (図 1)。酸化物イオンと窒化物イオンが  $\text{Ta}^{5+}$  と異なる結合様式を形成することから、 $\text{Ta}^{5+}$  周りに *cis* 型に規則化した陰イオンの配列が結晶構造中に形成されたと思われる。この局所的な歪構造によって  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  の誘電性が発現することを明らかにした。

## 2. 岩塩型 Nb-Si 酸窒化物超伝導体における磁束線ピン止めサイト

Nb サイトを少量の Si で置換した岩塩型 Nb-Si 酸窒化物 ( $\text{Nb}_{0.87}\text{Si}_{0.09}\square_{0.04}$ ) ( $\text{O}_{0.87}\text{Nb}_{0.13}$ ) は、臨界温度が約 17K の超伝導体であり、Nb 窒化物や Mg, Al 添加 Nb 酸窒化物と比較して約 4 倍の臨界電流密度  $2 \times 10^4 \text{A/cm}^2$  を示した。中性子回折を用いた構造解析では、陽イオンサイトを Nb, Si および陽イオン欠損が、陰イオンサイトを O と N が占有した岩塩型構造であったが、陽イオンサイトの原子変位は異常に大きかった。さらに Si の X 線吸収スペクトルは非晶質  $\text{SiO}_2$  類似の吸収端形状を示した。このことは、岩塩型 Nb-Si 酸窒化物において、Si が Nb 正規位置から変位して存在し、 $\text{SiO}_4$  四面体様の局所構造を形成していると考えられた (図 2)。この不純物サイトが超伝導マトリクス内で磁束線ピン止めサイトとして機能していることを明らかにした。

## 3. マグネットプランバイト型酸窒化物蛍光体における発光サイト分裂

マグネットプランバイト型アルミニウム系酸窒化物蛍光体を合成し、 $\text{Eu}^{2+}$  による発光スペクトルの分裂を観察した。結晶構造を中性子回折を用いて精密化したところ、酸化物イオンと窒化物イオンが構造中で共存することで、それらの発光中心イオンとの結合性の違いにより、酸窒化物では発光中心サイトが 2 種類に分裂していることを見出した (図 3)。アルミニウム系酸窒化物蛍光体における多色発光機構を明らかにした。

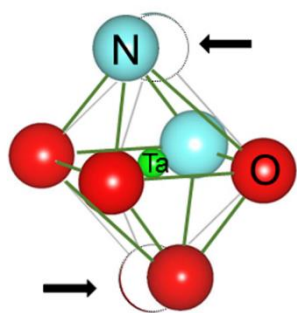


図 1  $\text{TaO}_4\text{N}_2$  における N の cis 型配置

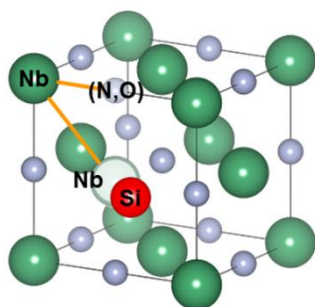


図 2 岩塩型 Nb-Si 酸窒化物の結晶構造概略図

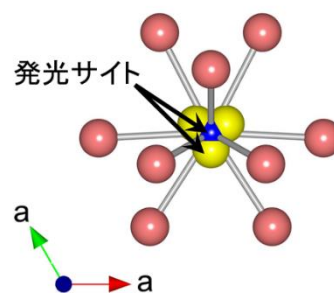


図 3 Al 系酸窒化物蛍光体における発光サイト分裂

この度の日本化学会北海道支部奨励賞の受賞を大変光栄に思います。新物質探索の候補としての酸窒化物は、大気中に無尽蔵に存在する酸素と窒素を組み合わせることから、元素戦略上も有利な物質群であり、その特異的な結晶構造を正確に理解することが、それらの基礎および応用研究には必須です。これからも、無機材料の化学組成・結晶構造の理解を基本とし、基礎から応用に向けた研究を進めていきたいと思っております。本研究は、北海道大学大学院工学研究院・物質化学部門・構造無機化学研究室で行われたものであり、吉川信一教授、本橋輝樹准教授をはじめ、多くの学内外の先生方から頂いたご協力やご助言、一緒に研究を進めてくれた学生の方々の努力の賜物であり、皆様に厚く御礼申し上げます。