

酸化物強誘電体ナノキューブを用いた 3 次元人工超格子集積体の結晶構造の解析

Analysis of Crystal Structure for 3-dimensional Artificial Superlattice Accumulations of Various Oxide Ferroelectric Nanocubes

和田 智志^a, 黒岩 芳弘^b, 野澤 あい^a, 近藤 修平^a, 大和 慶祐^a
Satoshi Wada^a, Yoshihiro Kuroiwa^b, Shuhei Kondo^a, Ai Nozawa^a, Keisuke Yamato^a

^a山梨大学, ^b広島大学

^aUniversity of Yamanashi, ^bHiroshima University

本研究では大きさが 20nm 以下の大きさを持ち、立方体形状を有するチタン酸バリウム (BaTiO₃, BT) およびチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃, ST) ナノキューブ粒子を作製し、それを交互に 3 次元で集積した 3 次元人工超格子集積体を作製した。これらの人工超格子集積体において、BT/ST 界面が接合されたかどうかを放射光を用いた XRD 測定によりデータを取得し、得られたデータを傾斜構造を持つモデルを用いてリートベルト法により粒子構造を含めた構造解析を行った。

To induce maximum density of gradient-lattice structure region into materials, we proposed three dimensional artificial superlattice materials composed of two kinds of perovskite-type oxide nanocubes such as barium titanate (BaTiO₃, BT) and strontium titanate (SrTiO₃, ST) with average sizes of 17 nm. We already prepared the above materials, but it was unclear whether gradient-lattice structure region can be induced or not. To clarify this point, we measure high intensity diffraction patterns of the above BT/ST artificial superlattice accumulation and investigate the crystal structure and mesoscopic particle structure.

背景と研究目的: 巨大物性を持つ新材料を創生するための材料設計指針として本研究で注目した構造傾斜領域とは、結晶構造の異なる 2 相を接合させたときに界面に導入される応力緩和層のことであり、格子ミスマッチを解消するため徐々に格子定数が変化する構造である。この構造を高密度で有する 1 次元人工超格子¹⁾、ドメインエンジニアリングした圧電体²⁾、組成相境界 (MPB) を持つ PZT セラミックス³⁾、誘電体ナノ粒子⁴⁾などにおいて、巨大な誘電特性・圧電特性が報告されている。

そこで本研究では、BT/ST ナノキューブを交互に 3 次元で集積させた BT/ST 3 次元人工超格子集積体を作製した。物性をまだ測定できてはいないものの、構造傾斜領域を設計通りに導入できたかどうかを明らかにするために、高輝度放射光 X 線回折によって BT/ST ナノキューブ自体のメソスコピック粒子構造、結晶構造を詳細に検討するとともに、構造傾斜領域導入の有無についても検討を行った。

実験: BT および ST ナノキューブはソルボサーマル法により合成した。その後、反応物を遠心分離機で沈殿物を分離し、50°C で乾燥させた。キャラクタリゼーションの結果、得られた BT および ST 粒子は大きさが 17nm で立方体形状で

あるナノキューブであった。次に、異なる種類のナノキューブを交互に積み重ねるために、分子認識性を持つ物質として DNA のアデニン (A) とチミン (T) を用いた。キャラクタリゼーションの結果、得られた集積体は大部分は BT/ST ナノキューブが無秩序に凝集した集積体であったが、10%程度の集積体は BT/ST ナノキューブが交互に配列した集積体であった。これらの試料について高輝度放射光粉末 X 線回折測定 (SPRING-8, BL02B2 ビームライン) を用いて結晶構造の精密化を行った。特徴的な粒子については、30°C~150°C の温度範囲 (昇温条件) で測定を行なった。取得したデータをリートベルト解析することにより、各粒子の各温度における結晶構造、およびメソスコピック粒子構造を精密化した。

結果および考察: まず、図 1 にソルボサーマル法で合成した BT ナノキューブの TEM 写真を示す。図 1 よりわかるように、平均粒子径が約 17nm で、立方体形状を持つことがわかる。ただし、TEM 写真より、粒子中央には十字形の歪んだ領域が明確に観察でき、これはどの BT ナノキューブでも観察できた。このことから本研究で作製した BT ナノキューブには歪み構造が存在することがわかった。

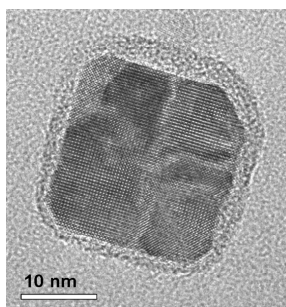


Fig. 1. A TEM bright-field image of a BT nanocube particle.

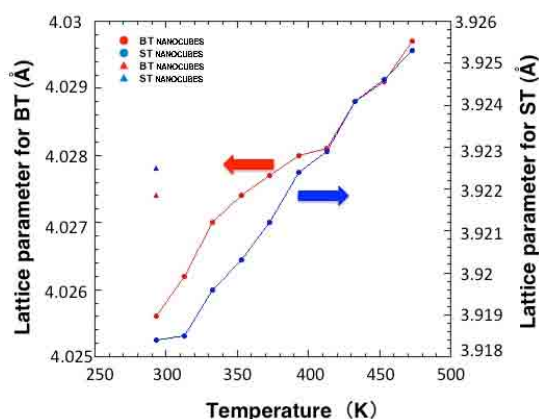


Fig. 2. Temperature dependence of lattice parameter of BT and ST nanocube particles.

一方、ST ナノキューブは、BT ナノキューブとは異なり、粒子内部には歪んだ領域は観察されなかった。そこでこれらの粒子の室温での結晶構造を高輝度放射光粉末X線回折測定により検討した結果、BT、ST ナノキューブとも Cubic 構造の $Pm-3m$ に帰属できることがわかった。そこで、これらのナノキューブの格子定数の温度依存性を測定した結果を図 2 に示す。135°C 付近において、BT ナノキューブの格子定数の傾きが変化しており、このことは構造が 135°C 付近で変化したことを示唆する。また、室温での BT ナノキューブが内部に歪みを持つことから、室温での結晶構造は対称性の高い立方晶 $Pm-3m$ ではない可能性が考えられる。一方、ST ナノキューブの格子定数は温度に対してほぼ直線的に増大しており、ST ナノキューブに関しては、結晶構造は $Pm-3m$ でほぼ間違いない。

続いて、これらのナノキューブ同士を DNA の塩基対を用いて集積させた試料の格子定数の温度依存性を図 3 に示す。図より、集積体の BT の格子定数は、フリーの BT ナノキューブと比較すると、全般的に格子が収縮し、ST の格子定数に近づいていることがわかる。一方、集積体中の ST の格子定数は、ST ナノキューブと比較すると、格子が少し膨張し、BT の格子定数に

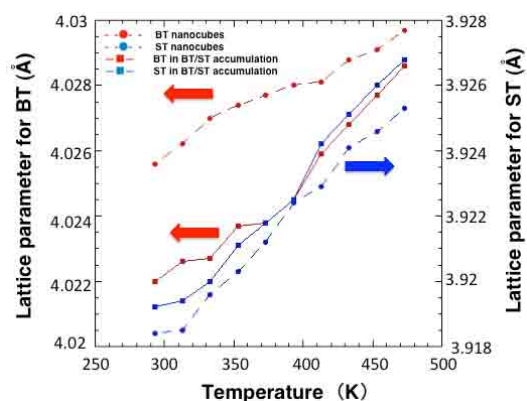


Fig. 3. Temperature dependence of lattice parameter of BT/ST nanocube accumulations.

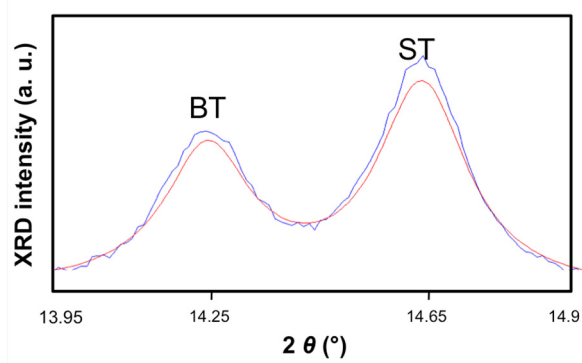


Fig. 4. Measurement (blue) and fitting (red) results of 200 planes for BT/ST nanocube accumulations.

近づいていることがわかる。図 4 は BT および ST の 200 面の XRD 回折測定結果と、傾斜構造が存在しないモデルでフィッティングを行った結果を示す。構造傾斜領域のないモデルと測定値はほぼ一致しており、このことは本研究で作製した BT/ST ナノキューブ集積体中には構造傾斜領域が導入されていないことを示した。

今後の課題： BT ナノキューブの 135°C 以下の構造については帰属できておらず、更なる検討が必要となる。一方、BT/ST ナノキューブ集積体に関しては目的とする構造傾斜領域が導入されるまでにはまだ至っていないことが明らかとなった。構造傾斜領域を導入するために作製方法を改善してより良い試料を用いて、測定を行いたい。このテーマについて測定時間の関係でまだデータの測定が始まったばかりであるため、次の機会に構造傾斜領域が導入されたナノキューブ集積体のデータを取得したい。

参考文献：

- 1) T. Harigai, D. Tanaka, H. Kakemoto, S. Wada, T. Tsurumi, J. Appl. Phys. **94** (2003) 7923.
- 2) S. Wada, K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi, J. Erhart, Key Eng. Mater. **269** (2004)19.
- 3) B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, J. Res. Nat. Bur. Stds. **55** (1955) 239.
- 4) S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.-M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6188.