

チタン酸バリウム／チタン酸ストロンチウムナノキューブ
3次元人工超格子集積体における界面歪み変調構造の解析
Analysis of Strain-induced Structure Gradient Region on Interface of
3-dimensional Artificial Superlattice Accumulation of Barium
Titanate/Strontium Titanate 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.

キーワード：人工超格子集積体、巨大誘電特性、ナノキューブ、界面歪み変調構造

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の一つとして、本研究では構造傾斜領域に注目した。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増える構造である。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、その界面に意図的に高密度で構造傾斜領域を導入することで、これまで存在しなかった巨大誘電特性を持つ新規材料の創生を試みた。

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。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、各ナノキューブを単分散状態でヘキサン中に分散させるため、Trioctylphosphine oxide (TOPO) を分散剤として用い、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。分散した BT および ST ナノキューブにそれぞれ A, T を 10mol 倍加え、室温で 1日静置した後、上澄み同士を同量採取したもの同士を室温で混合し、1日静置した。その上澄みを乾燥させ、集積体を得た。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℃～150℃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、およびメゾスコピック粒子構造を精密化した。

結果および考察: BT および ST 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を、300°C で空气中で熱処理することで有機物を除去し、粒子同士が接合するかどうかを検討した。そこで、有機物を除去した BT/ST 人工超格子集積体の格子定数の温度依存性を図 2 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、フリーの ST ナノキューブと比較すると、全般的に格子が少し膨張し、BT の格子定数に近づいていることがわかる。このことは、300°C での熱処理では、金属イオンの拡散にはエネルギー的に足りず、起りにくいことを考慮すると、BT/ST 界面に歪み傾斜構造を導入できた可能性を示す。そこで、BT と ST の XRD 回折ピークにおいて、構造傾斜領域に特有のブリッジ構造が観察できるかどうかを検討した。

図 1 は、BT および ST ナノキューブを混合したものの 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。図 1 より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、単なる

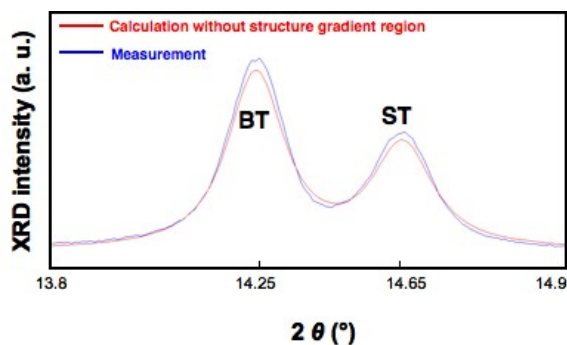


Fig. 1. Measurement (blue) and fitting (red) results of 200 planes for mixture of BT and ST nanocubes.

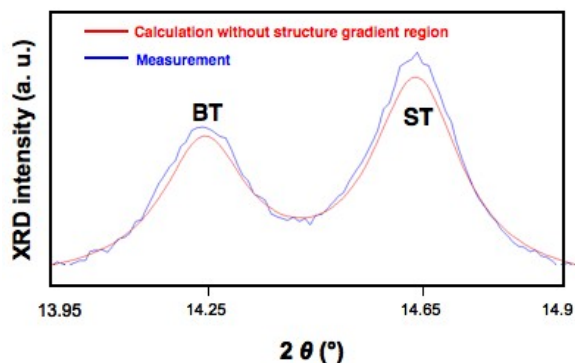


Fig. 2. Measurement (blue) and fitting (red) results of 200 planes for BT/ST nanocube accumulations.

混合体では、ブリッジ構造が観察されないという予測を支持した。一方、300°C での熱処理後の BT/ST ナノキューブ集積体の 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図 2 に示す。我々は図 2 において、BT と ST ピーク間にブリッジ構造が明確に観察されることを期待して測定を行ったが、図 2 よりブリッジ構造は図 3 と同様に全く観察できなかった。この結果は図 2 で得られた格子定数の混合体と集積体での結果と矛盾しているように思われる。

図 4 の結果に基づく、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す一方、図 2 の結果に基づく、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たことを示唆する。現段階ではこの矛盾を解決することができていない。

今後の課題: 本研究で、ソルボサーマル法で作製した BT および ST ナノキューブの結晶構造をある程度明らかにすることができた。しかし、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いない。この点については今後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 BT/ST ナノキューブ同士が接合し、構造傾斜領域が導入できたかどうかについて、明確な結論を得ることができなかった。従って、TEM 観察等により、集積体における BT/ST ナノキューブ界面が歪んでいるかどうかを観察する必要がある。

また、ナノキューブ同士の集積においては、TOPO よりも分子量が小さく官能基の長さが小さな分散剤を用いることで、ナノキューブ間の距離を更に小さくするとともに、紫外線 (UV) 照射などを用いて、熱をかけずに高分子を脱離させることで、熱により Ba、Sr イオンの相互拡散の可能性を防ぐなど、集積体の作製方法を改善する必要があることも明らかとなった。

従って、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.