

## 強磁場電気泳動法で作製したチタン酸バリウム／チタン酸ストロンチウムナノキューブ 3次元集積体における誘電特性と結晶構造との関係解明

### 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<sup>a</sup>, 黒岩 芳弘<sup>b</sup>, 近藤 修平<sup>a</sup>, 大和 慶祐<sup>a</sup>, 後藤 隆幸<sup>a</sup>, 清水 茂人<sup>a</sup>  
Satoshi Wada<sup>a</sup>, Yoshihiro Kuroiwa<sup>b</sup>, Shuhei Kondo<sup>a</sup>, Keisuke Yamato<sup>a</sup>, Takayuki Goto<sup>a</sup>, Shigehito Shimizu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>山梨大学, <sup>b</sup>広島大学  
<sup>a</sup>University of Yamanashi, <sup>b</sup>Hiroshima University

本研究では大きさが 20nm 以下の立方体形状を有するチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>, BT) およびチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>, ST) ナノキューブ粒子を、強磁場下で電気泳動法を用いることで、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 (BaTiO<sub>3</sub>, BT) and strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>, 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界面歪み変調構造層のことであり、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<sup>1)</sup>、ドメインエンジニアリングした圧電体<sup>2)</sup>、組成相境界(MPB)を持つPZTセラミックス<sup>3)</sup>、誘電体ナノ粒子<sup>4)</sup>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 (BaTiO<sub>3</sub>, BT) およびチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>, ST) ナノキューブ粒子を用い、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/ST3次元人工超格子集積体を強磁場下での電気泳動法で作製し

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。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。エタノール中に分散したBTおよびSTナノキューブを12Tの強磁場下で電気泳動法を用いて、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、およびメソスコピック粒子構造を精密化した。

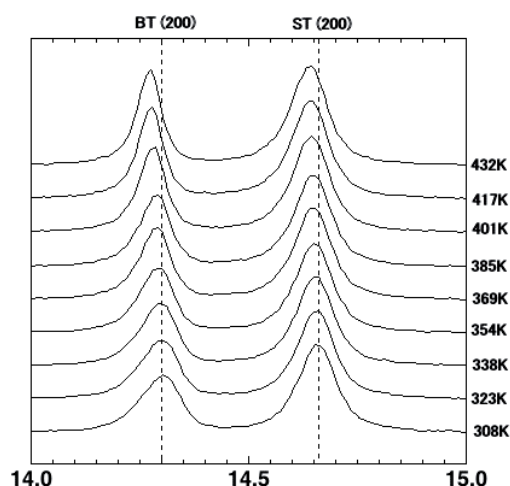


Fig. 1. 200 planes of BT/ST nanocube accumulations.

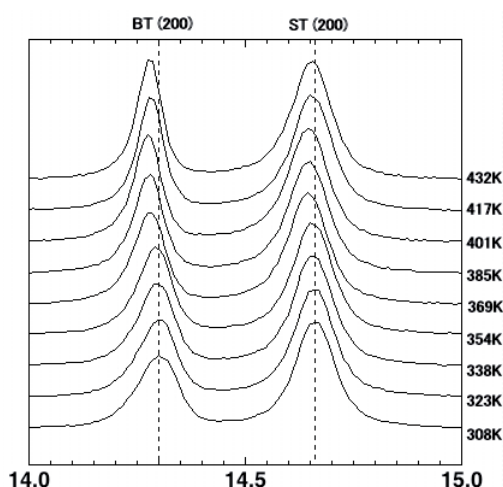


Fig. 2. 200 planes for mixture of BT and ST nanocubes.

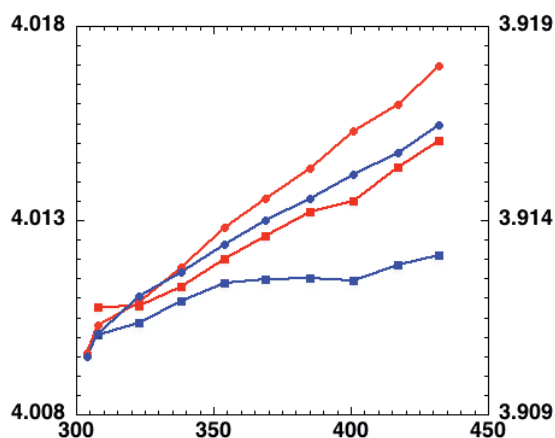


Fig. 3. Temperature dependence of a-axis for BT (solid circle) and ST (solid square) nanocubes in (a) accumulations (red line) and (b) mixture (blue line).

**結果および考察：** BT および ST ナノキューブ同士を強磁場下で電気泳動法を用いて集積さ

せた試料を、300℃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 集積体の 200 面の温度依存性を図 1 に示す。図より、BT と ST の 200 面の温度依存性は、ほぼ同じような変化をしていることがわかる。一方、BT と ST のナノキューブを単に混ぜた混合物における BT 及び ST の 200 面の温度依存性を図 2 に示す。図より、BT と ST の 200 面の温度依存性は、異なっており、特に BT のキュリー温度である 130℃付近において、その変化の傾向が完全に異なっていることがわかる。そこで、これらの 200 面から、格子定数を計算し、それらを温度に対してプロットした結果を、図 3 に示す。図より、前述したように、BT 及び ST ナノキューブ混合体では、格子定数の温度依存性が完全に異なっており、お互いに何の影響も及ぼさないのに対し、BT/ST ナノキューブ集積体においては、BT 及び ST ナノキューブの格子定数はほぼ同じような温度依存性を示しており、明らかに影響を及ぼし合っていることが明らかとなった。このことから、BT/ST ナノキューブ界面において、何らかの歪み変調構造が導入されている可能性がある。

**今後の課題：** 本研究で、BT および ST ナノキューブ集積体において、その格子定数の温度依存性から、集積化により、熱膨張挙動を制御できることを明らかにすることができた。BT および ST ナノキューブの混合物では、それぞれの格子定数の温度依存性は、単体での変化と同じであるのに対し、集積体では BT、ST ともに同様な温度依存性を示し、集積化することで新たな温度依存性を示すことがわかった。従って、物性への影響を明らかにする必要がある。また、現在では構造傾斜領域の導入をまだ確認できていない。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.