

珪酸塩メソ多孔体中に分散した酸化物ナノ結晶の 高精度粉末X線回折による構造解析

古曳 重美^a, 下岡 弘和^a, 鈴鹿 貴行^a, 野上真一郎^a, 河上慎太郎^a,
村川 祐亮^a, 谷崎 巧^a, 奥井 真人^b, 二澤 宏司^b, 吉川 英樹^b,
福島 整^b, 三留 正則^b, 板東 義雄^b, 奥 正興^c

^a九州工業大学工学部, ^b物質・材料研究機構物質研究所, ^c東北大学金属材料研究所

背景

我々はバルクで強誘電性を示すBaTiO₃やSrBi₂Ta₂O₉のナノ結晶を珪酸塩メソ多孔体中に分散させた希釈系を合成し、誘電特性に於ける量子サイズ効果を既に報告している¹⁾。即ち、強誘電体をメソ結晶化することにより、(1)誘電率の極大点(T_m)がバルクの強誘電-常誘電相転移温度(T_c)より低下する(BaTiO₃では $T_c: 130^\circ\text{C} \rightarrow T_m: 60^\circ\text{C}$ 、SrBi₂Ta₂O₉で $T_c: 320^\circ\text{C} \rightarrow T_m: 180^\circ\text{C}$)、(2)その低下量(ΔT_m)は T_c が高いほど大きく、 T_c が低いほど小さい(BaTiO₃の ΔT_m は 70°C 、SrBi₂Ta₂O₉の ΔT_m は 140°C)。

また、酸化物ナノ結晶の磁気特性における量子サイズ効果については、バルクでは反強磁性($T_N \approx 35\text{K}$)を示すCo₃O₄のメソ結晶を合成し、(1)ナノ結晶化、即ち単一ドメイン化により T_N が消失すること、(2)温度依存の磁化において冷却履歴(ゼロ磁場冷却、磁場中冷却)の影響が現れること、(3)複素帯磁率において虚数部にピークが生じること、(4)数十nmのサイズではスピングラスとなるが、数nmサイズでは超常磁性を示すこと、などを明らかにしてきた^{2,3)}。

最近、この超常磁性を示すCo₃O₄メソ結晶では、(1)磁気双極子モーメントのブロッキング温度(T_B)に周波数依存性があること、(2) T_B 以下の温度では磁場依存の磁化においてヒステリシスが見られること、(3) T_B 近傍では微小磁場において大きな磁化反転が観測されること(量子スピントネルの可能

性)、などを見いだした⁴⁾。

この単一ドメイン磁性体によって示された磁気特性における量子サイズ効果と、既に報告した誘電特性における量子サイズ効果を敷衍すると、SrBi₂Ta₂O₉($T_c: 320^\circ\text{C}$)より T_c の高い強誘電体を単一ドメイン化、即ちナノ結晶化し、珪酸塩メソ多孔体中に分散させて希薄系を構成すれば以下の現象を観測できる可能性があると考えられる。

即ち、(1)単一ドメイン強誘電体ナノ結晶の T_m は、そのバルクの T_c より低い。(2) ΔT_m はBaTiO₃の 70°C やSrBi₂Ta₂O₉の 140°C より大きくなる。(3) T_m は周波数依存性を持ち、低周波数になるほど T_m が低下し、高周波になるほど上昇する。

これらの予測は強誘電体の量子サイズ効果、即ち磁性における超常磁性に対応する超常誘電性の実在、を単一ドメイン強誘電体ナノ結晶において確認しようとするものであり、理学的には双極子モーメントに対する量子閉じこめ効果の解明、工学的応用としては次世代超高密度記憶材料の限界の解明と考えることができ、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

今回、この強誘電体の量子サイズ効果の研究を行う対象としてイルメナイト型結晶構造を有するLiTaO₃を用いることとした。これはバルクのLiTaO₃が 650°C の T_c を持ち、 T_c が 130°C のBaTiO₃や 320°C のSrBi₂Ta₂O₉と上記の観点から比較、考察を行うのに適していると考えられるからである。

実験

LiTaO₃ナノ結晶の希薄系を調製するため、先ず小さな誘電率を示す珪酸塩メソ多孔体を合成した。次にそのメソ孔を合成場に用い、珪酸塩メソ多孔体中に分散したLiTaO₃ナノ結晶の希薄系を合成した。

透過電子顕微鏡観察によれば、非晶質珪酸塩メソ多孔体中に約2 nmの径を有するLiTaO₃ナノ結晶が存在する。透過電子顕微鏡に付設した電子分光器及びX線分光器を用い、この2 nm径のスポット付近に入射電子の焦点を合わせて測定した電子エネルギー損失スペクトル、およびX線発光スペクトルから、このナノ結晶がLiTaO₃であることを確認したが、電子線回折図形を確認するには至らなかった。この希薄系LiTaO₃ナノ結晶集合体は、通常の実験室系X線回折測定では珪酸塩メソ多孔体に帰属される回折ピーク以外何らのピークも示さず、この集合体試料中にバルクのLiTaO₃は全く混入していないことが確認された。

LiTaO₃ナノ結晶の生成を確認するため、BL15XUのSOR-PD1高精度X線回折計を用い、放射光(19.5keV)回折を測定した。高輝度光を用いることにより、ランダムに分散した低濃度ナノ結晶からの回折X線が測定可能となると期待した訳である。

結果および考察

図1に示すように、強度が微弱ではあるが

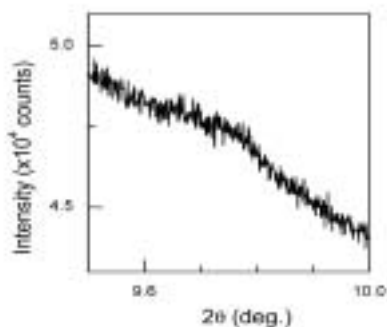


図1 LiTaO₃ナノ結晶試料からの放射光回折 [1]

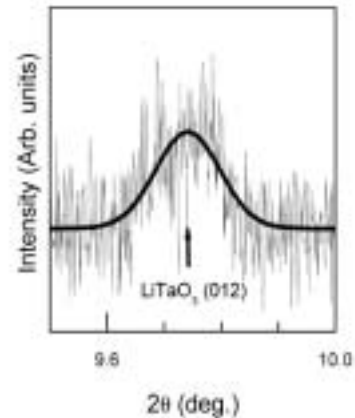


図2 各種補正後のピークフィッティング [1]

ナノ結晶希薄集合体試料により回折された放射光が観測された。図2には I/I_0 補正、数え落とし補正、バックグラウンド処理を施し、ガウス型ピークでフィッティングした結果を示した。このピークから計算される面間隔はバルクLiTaO₃結晶の(012)面反射のそれと一致する⁵⁾。つまり、この放射光回折実験より、希薄ではあるがLiTaO₃結晶が生成していることがわかった。

この希薄系LiTaO₃ナノ結晶集合体は、周波数100kHzにおいて365°Cの T_m を示した。つまり、LiTaO₃の ΔT_m は280°CでBaTiO₃の70°CやSrBi₂Ta₂O₉の140°Cより大きく、単一ドメイン強誘電体ナノ結晶の ΔT_m はそのバルクの T_c を反映し、 T_c が低いものより高いものの方がより大きな ΔT_m を生じることが確認された。

周波数が10kHzから1000kHzへと増大するにつれて、誘電率のピークが290°Cから430°Cへ、実に140°Cも高温側へシフトした。PMNなどのリラクサー強誘電体などではせいぜい数十°C程度のシフトしか生じないし、元々LiTaO₃がリラクサー的性質を示すことは無いので、この希薄系LiTaO₃ナノ結晶集合体で観測された大きな周波数依存性は単一ドメイン強誘電体ナノ結晶における超常誘電性の存在を初めて明らかにしたものである⁶⁾。

今後の課題

高輝度放射光を用いて実験室系では検出されない微弱な回折X線を長時間ため込むことにより、微弱ではあるが結晶の生成を確認した。しかし、結晶子径と粒子径は必ずしも一致しておらず、ナノ結晶希薄集合体試料の構造解析に関する今後の課題の一つの存在が明らかとなった。これも高輝度光を用いることにより、ランダムに分散した低濃度ナノ結晶からの回折が測定可能となった事によるものであり、BL15XUの高精度X線回折計を用いるナノ結晶解析実験を更に推進する必要がある。

参考文献

- 1) S. Kohiki, et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 474 (2000).
- 2) S. Kohiki, et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 2771 (2000).
- 3) S. Kohiki, et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1194 (2000).
- 4) S. Kohiki, et al., *Nano Lett.* **1**, 379 (2001).
- 5) JCPDS No.29-0836
- 6) S. Kohiki, et al., submitted (2002).

発表論文

- [1] 河上慎太郎, 野上真一郎, 奥井真人, 三留正則, 福島整, 板東義雄, 奥正興, 下岡和弘, 古曳重美, 第50回応用物理学関係連合講演会 (口頭発表予定).