

遷移金属酸化物における相分離を利用した チェッカーボード型ナノ組織の作製とその特徴

堀 部 陽 一* 森 茂 生**

1. はじめに

近年のナノサイエンス・ナノテクノロジーの発展に伴い、ナノメートルスケールの自己組織化材料の研究が精力的に行われている。これらのナノ自己組織化材料には、一般にコロイド沈殿法やブロック共重合体などの各種有機物における自己組織化、金属の陽極酸化等の湿式化学的手法が用いられる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。一方、無機物におけるナノ自己組織化については、Al-Ni-Co 合金や Co-Pt 等の強磁性合金⁽⁴⁾⁽⁵⁾や、パルスレーザ蒸着法を用いて作製された BaTiO₃-CoFe₂O₄ 強誘電-強磁性薄膜⁽⁶⁾においてその存在が報告されているものの、ナノ構造単位の大きさ(通常 40~60 nm 以上)および秩序度(無秩序化傾向)において満足のいく材料を得るのは一般的に困難である。しかしながら従来の研究から、ナノメートルスケールでの相分離を利用することにより、ZnMnGaO₄ や Mg(Mn, Fe)₂O₄, (Co, Mn, Fe)₃O₄ などの Mn イオンを含むスピネル型酸化物において、数 nm × 数 nm × 数十~数百 nm 程度のナノロッドから構成されるチェッカーボード(checkerboard)型ナノ組織を作製出来ることを見出されている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。

スピネル型酸化物 AB₂O₄ の結晶構造を、図 1 に示す。スピネル型構造は立方晶空間群 $Fd\bar{3}m$ を伴う基本構造を有し、A および B イオンがそれぞれ四面体サイト(8a 位置)および八面体サイト(16d 位置)を占位する。したがって B イオンおよび周辺の酸素イオンは、B イオンを中心とした酸素八面体を構成している(図 1 中破線部)。このため B イオンが Mn³⁺ や Cu²⁺ といった遷移金属イオンの場合、系全体のエ

ネルギーの利得のために、低対称構造が安定化する。この現象は Jahn-Teller(JT)現象と呼ばれており、この JT 現象により導入される局所歪(Jahn-Teller 歪: JT 歪)は、JT イオン濃度の変調を伴う化学的相分離の駆動力となり得ることが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。実際、Mn 系スピネル型酸化物におけるチェッカーボード型ナノ組織は、本系に存在する Mn³⁺ イオンに起因した JT 歪による化学的相分離と密接に関係することが指摘されている⁽⁷⁾。すなわち、Mn 系スピネル型酸化物におけるチェッカーボード型ナノ組織は、本系における JT 現象に関係して、試料中における局所的歪場や Mn³⁺ 濃

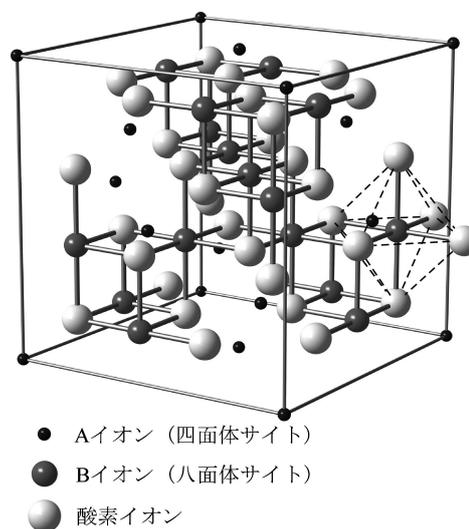


図 1 スピネル型構造の模式図。点線は、BO₆ 酸素八面体を示す。

* 九州工業大学大学院工学研究院; 准教授(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

** 大阪府立大学大学院工学系研究科; 教授

Fabrications and Characterizations of Checkerboard-type Nano-structure Utilized by Phase Separation in Transition Metal Oxides; Yoichi Horibe*, Shigeo Mori**(*Department of Materials Science, Kyushu Institute of Technology, Kita-kyushu. **Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai)

Keywords: transmission electron microscopy, checkerboard-type nano-structure, domain structure, local structure, Jahn-Teller effect, transition metal oxides

2018年 3月30日受理[doi:10.2320/materia.57.271]

度等に強く依存することが示唆される．そこで我々はこれまで，Mn系スピネル型酸化物において，様々な条件下でチェッカーボード型ナノ組織の作製を試み，その特徴について研究を行ってきた^{(7)(8)(12)–(14)}．本稿では，主に ZnMnGaO_4 において得られた研究成果について紹介する．本物質中では， Mn^{3+} イオンが八面体サイトに配位する結果，JT 活性となっており， ZnMn_2O_4 は室温において JT 歪を伴う正方晶構造(空間群： $I4_1/amd$)を有する⁽¹⁵⁾．一方， ZnGa_2O_4 は室温において立方晶構造(空間群： $Fd\bar{3}m$)を示すことが報告されている⁽¹⁶⁾．

2. 実験方法

ZnMnGaO_4 セラミックス試料は，空气中において通常の固相反応法を用いて作製された．具体的には ZnO ， Mn_2O_3 ，および Ga_2O_3 原料粉を秤量・粉碎混合・ペレット化した後，2度の焼成を行い，その後様々な条件下でアニールを行った．また ZnMnGaO_4 薄膜試料の作製は，パルスレーザー蒸着法を用いて行った．薄膜作製には(001)MgO基板を用い， ZnMnGaO_4 セラミックス試料をターゲットとして厚さ ~ 800 nm程度まで蒸着を行った後，基板ヒーターを用いて 570°C にて数時間アニールを行った．構造評価は粉末X線回折装置を用いて行った．透過型電子顕微鏡用試料は，粉碎法，Arイオンミリング法，および集束イオンビーム法を用いて作製した．透過型電子顕微鏡(TEM)観察は，JEM-2000FX，JEM-2010(加速電圧： 200 kV)，およびJEM-3000F(加速電圧： 300 kV)を用いて行った．また電子回折図形の指数付けは，高対称構造である立方晶構造を基準に行っている．

3. ZnMnGaO_4 におけるチェッカーボード型ナノ組織

図2に， ZnMnGaO_4 セラミックス試料から得られた明視野像および電子回折図形を示す．電子入射方向は， $\langle 100 \rangle$ 方向にほぼ平行である．図2(a)中には， $[110]$ および $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に沿って大きさ約 $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ 程度のドメインが規則的に配列した，チェッカーボード型ナノ組織が観察される．この領域から撮影された電子回折図形(図2(b))中の矢印で示す800逆格子位置近傍などにおいて，それぞれ α ， β ， γ ，および δ で表される4つに分裂した回折斑点が観察される．この分裂を注意深く観察すると，これらの回折斑点は，800位置から $[100]$ および $[\bar{1}00]$ 方向への大きさの異なる分裂(α および δ)と， $[010]$ および $[0\bar{1}0]$ 方向への分裂(β および γ)を伴うことが分かる．一般的に双晶による回折斑点の分裂は，双晶界面に対して垂直な方向に観察されることから，本系における4つに分裂した回折斑点の存在は，本系のドメイン配列を特徴付けるのものであると考えられる．これらの回折斑点の分裂の起源を明らかにするため， β 斑点を用いて結像した暗視野像を図2(a)挿入図に示す．像中には規則的に配列した明るい四角状コントラストを持つドメインが観察される．

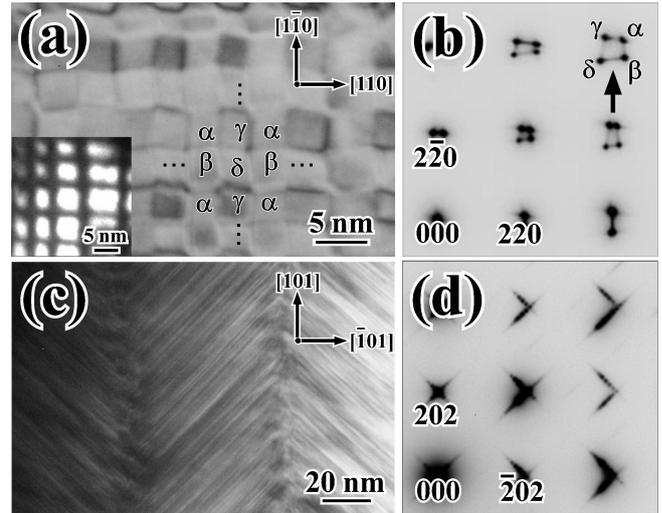


図2 ZnMnGaO_4 の室温におけるチェッカーボード型ナノ組織とヘリンボーン型ナノ組織．(a)および(b)： $[001]$ 方向から得られた明視野像および電子回折図形．(c)および(d)： $[010]$ 方向から得られた明視野像および電子回折図形．(a)の挿入図は，(b)の β 回折斑点のみを用いて結像した暗視野像である．

またこれらのドメインは，互いに隣接していないことが分かる．異なる回折斑点を用いて結像した暗視野像の比較から，回折図形中の4つに分裂した回折斑点は，図2(a)中の $\alpha \sim \delta$ で示す4つの異なるドメインから得られることが明らかとなった．またエネルギー分散型X線分析の結果から，本系におけるチェッカーボード型ナノ組織において， α および δ ドメインはMn-richな正方晶ドメイン， β および γ ドメインはMn-poorな立方晶ドメインに対応することが見出された．ここで α および δ ドメインでは，正方晶構造の最も長い格子間隔の方向が 90° 異なっており，また β および γ ドメインでは，立方晶構造の結晶軸が，基準となる方向から時計方向および反時計方向に約 3° 回転している．

一方，図2(c)は，異なる領域から得られたヘリンボーン(herringbone)型ナノ組織の明視野像である．像中には，互いに直交する $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った2種類の縞状コントラストを持つヘリンボーン型ナノ組織の存在が見出される．1つの縞状コントラスト領域の長さは約 70 nm であり，また2種類の縞状コントラストの境界は $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って存在している．ヘリンボーン型ナノ組織から得られた電子回折図形(図2(d))中には，各基本格子反射近傍に散漫ストリークおよび複数次の衛星反射が明瞭に観察される．これらのストリークおよび衛星反射は $[100]$ および $[001]$ 方向に沿って出現しており，縞状コントラストに垂直であることから，ヘリンボーン型ナノ組織に関与したドメインが極めて規則的に配列していることを示唆している．隣接する衛星斑点の間隔から見積もった周期は約 6 nm であり，チェッカーボード型ナノ組織を構成する1つのドメイン(約 $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$)の対角方向の長さとも良く一致している．実際，本系においてチェッカー

ボード型ナノ組織を $\langle 100 \rangle$ 軸周りに約 90° 傾斜させた場合、ヘリンボーン型ナノ組織に変化することが見出されており⁽⁷⁾、本系におけるナノ組織は四角柱形状を持つナノロッド状ドメイン(大きさ約 $\sim 4 \text{ nm} \times \sim 4 \text{ nm} \times \sim 70 \text{ nm}$)の規則配列により構成され、その横断面像がチェッカーボード型ナノ組織、縦断面像がヘリンボーン型ナノ組織を示すことが分かる。

これらの結果から得られた、 ZnMnGaO_4 におけるドメイン配列の模式図を図3に示す。灰色および白色の領域は、それぞれ立方晶および正方晶ドメインに対応する。本系におけるナノドメイン構造は、図3(a)で示すように、立方晶および斜方晶構造を持つ、大きさ約 $\sim 4 \text{ nm} \times \sim 4 \text{ nm} \times \sim 70 \text{ nm}$ の4種類のナノロッドの規則配列により特徴付けられる。このドメイン構造における $[001]$ 方向に垂直な断面図を、図3(b)に示す。2種類の正方晶ナノロッドにおける正方晶歪の伸張および収縮方向は、互いに 90° 異なっている。また2種類の立方晶ナノロッドにおける単位格子は、元々の基準位置から互いに反対方向に約 3° 回転している。その結果として、 $[001]$ 方向に垂直な断面ではチェッカーボード型ナノ組織が、 $[001]$ 方向に平行な断面ではヘリンボーン型ナノ組織が観察される。これらのナノロッドの規則配列は、図2(b)の電子回折図形中において観察される基本格子反射の特徴的な分裂を良く説明することが出来る。以上の結果から、

ZnMnGaO_4 におけるドメイン構造は、JT効果による化学的相分離の結果として現れる、大きさ約 $\sim 4 \text{ nm} \times \sim 4 \text{ nm} \times \sim 70 \text{ nm}$ の4種類のナノロッドの規則配列により特徴付けられることが明らかとなった。

4. ZnMnGaO_4 におけるチェッカーボード型ナノ組織変化

Mn系スピネル型氧化物におけるチェッカーボード型ナノ組織は、アニール条件に大きな影響を受ける⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾。図4(a)に、 ZnMnGaO_4 セラミックス試料を高温から急冷(Quench)、 120°C/h 、 5°C/h 、および 1°C/h の冷却速度で室温まで徐冷した際に得られた311回折ピーク近傍のX線回折曲線をそれぞれ示す。Quench試料および 120°C/h 冷却試料におけるX線回折曲線は、明瞭な基本格子ピークの分裂を示し、 120°C/h 冷却試料の方がより大きい正方晶歪を有することが分かる。一方、 5°C/h および 1°C/h 冷却試料における回折曲線では、基本格子反射ピークの顕著な幅広がりが見られ、ピーク半値幅は 5°C/h 冷却試料の方が 1°C/h 冷却試料に比べて大きいことが分かる。ここで特徴的なのは、Quench試料および 120°C/h 冷却試料における正方晶構造が、 5°C/h および 1°C/h 冷却試料における正方晶構造に比べ、小さな正方晶歪を有することである。このため、Quench試料および 120°C/h 冷却試料における正方晶構造を中間正方晶構造と呼ぶこととする。また回折ピーク位置から見積もった格子定数から、 ZnMnGaO_4 は 5°C/h 冷却により立方晶 $\text{ZnMn}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$ と正方晶 $\text{ZnMn}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_4$ に相分離することが示唆される。このうちMn-poorな立方晶 $\text{ZnMn}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$ が β および γ ドメインに対応するものと考えられる。

Quench試料、 120°C/h 、および 5°C/h 冷却試料から得られた暗視野像を、それぞれ図4(b)、(c)、および(d)に示す。また挿入図には対応する電子回折図形を示してある。電子入射方向は $[001]$ 方向にほぼ平行であり、また暗視野像撮影に用いた回折斑点はそれぞれ 400 、 $2\bar{2}0$ 、および 400 である。図4(b)に示すQuench試料から得られた暗視野像中には、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ったツイード(tweed)模様が明瞭に観察される。また対応する電子回折図形中には、各基本格子反射周りにツイード模様の存在を示す散漫散乱が見出される。一方、 120°C/h 冷却試料においては、正方晶歪の増加に伴い、内部にツイード模様を伴う $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った微細な双晶ドメインが出現すると共に、回折図形中にも典型的な基本格子反射の双晶分裂が見られる(図4(c))。更に 5°C/h 冷却試料においては、特徴的な回折斑点の分裂を伴う $\sim 4 \text{ nm} \times \sim 4 \text{ nm}$ のチェッカーボード型ナノ組織が観察される(図4(d))。すなわち ZnMnGaO_4 においては、高温からの冷却速度の低下に伴い、中間正方晶相から立方晶/正方晶相への相分離の発生と、それに伴うチェッカーボード型ナノ組織の形成が明らかとなった。ここで冷却速度を低下させた際の組織変化は、近似的に温度低下に伴う組織変化を反映していると考え

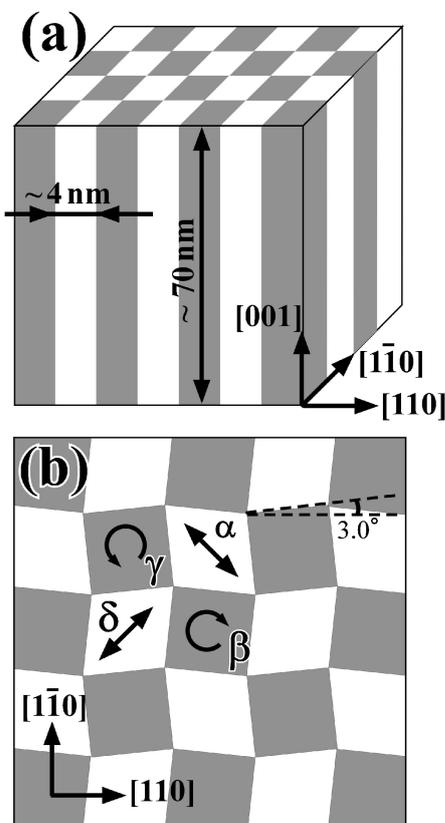


図3 ZnMnGaO_4 におけるナノドメイン構造の模式図。
(a)規則配列したナノロッドの三次元的模式図。
(b) $[001]$ 方向からの投影図。

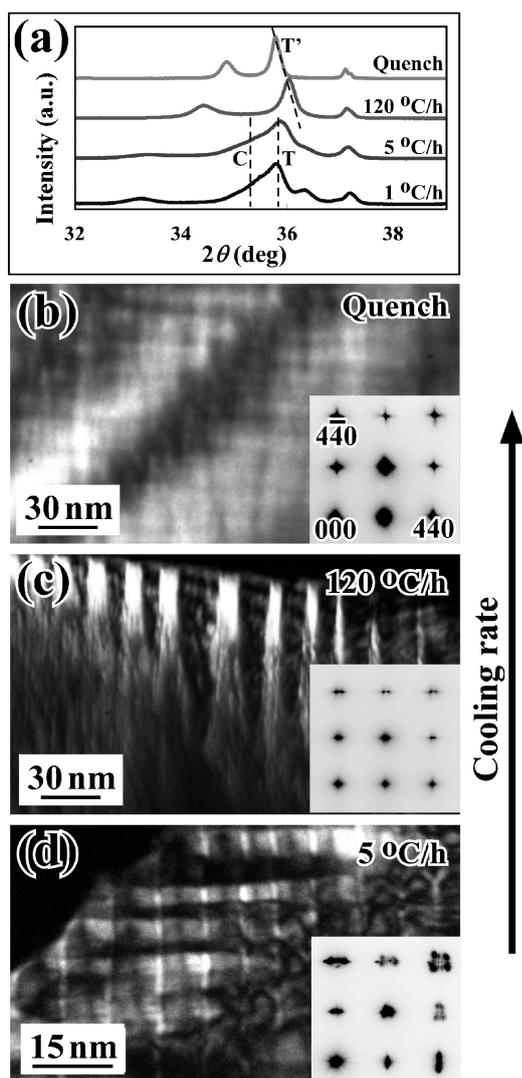


図4 ZnMnGaO₄において異なる速度で冷却した試料から得られた(a)粉末X線回折曲線, および(b)~(d)暗視野像および電子回折図形。(b), (c), および(d)は, それぞれ Quench, 120°C/h, および5°C/h 冷却試料から得られたものである。

られる。

図5 および挿入図は, ZnMnGaO₄における1°C/h 冷却試料から得られた明視野像および電子回折図形である。電子入射方向は[001]方向にはほぼ平行である。明視野像中には, [110]方向から時計回りおよび反時計回りに回転したバンド状コントラストを伴うラメラ型ナノ組織が観察される。また対応する電子回折図形中には, 例えば440逆格子位置などに, 3つに分裂した回折斑点の存在が見出される。様々な回折斑点を用いた暗視野像観察の結果から, これらの回折斑点の3つの分裂は, 双晶関係にある2種類の正方晶ドメインの存在(双晶分裂に類似した基本格子反射の分裂に対応)と, 1種類の立方晶ドメインの存在(分裂の中間に位置する基本格子反射に対応)に起因することが明らかとなった。また電子回折図形の検討から, ラメラ型ナノ組織における立方晶構造および正方晶構造は, それぞれチェッカーボード型ナノ組織に

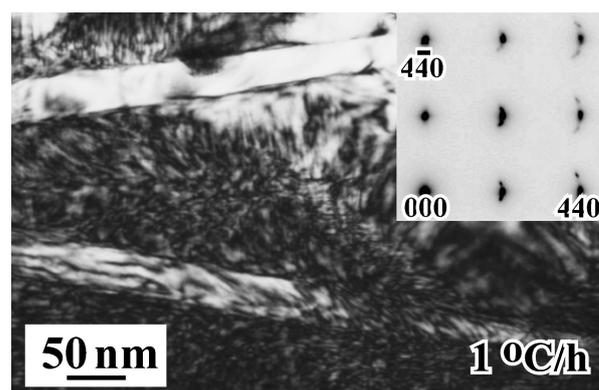


図5 1°C/h 冷却試料から得られた明視野像および電子回折図形。

おける各構造とほぼ同じ格子定数を有することが見出された。すなわち, 1°C/h 冷却試料におけるラメラ型ナノ組織は, 2種類のバンド状正方晶ドメインと1種類のバンド状立方晶ドメインから構成されることが明らかとなった。

以上の結果から, ZnMnGaO₄においては, 高温からの冷却に伴い, まず八面体位置(16d サイト位置)を占有するMn³⁺ イオンに関する協力的JT相転移が生じ, 結晶構造が立方晶から中間正方晶構造に変化すると考えられる。このJT転移はマルテンサイトの相転移であり, イオン拡散を伴わない。その結果, 更なる温度の低下と共に中間正方晶相は構造的に不安定となり, イオン拡散を伴う立方晶相および正方晶相への相分離が生じると共に, まずチェッカーボード型ナノ組織が形成されると考えられる。このチェッカーボード型ナノ組織は2種類の正方晶ナノロッドと2種類の立方晶ナノロッドの微妙なバランスの上で形成されるため⁽⁷⁾, ナノロッドの粗大化と共に不安定化すると考えられ, その結果ラメラ型ナノ組織に変化することが予想される。すなわちZnMnGaO₄におけるナノ組織変化は, 中間正方晶相から立方晶相および正方晶相への相分離に伴うチェッカーボード型ナノ組織形成と, その粗大化に関与したラメラ型ナノ組織への変化により特徴付けられると考えられる。

5. ZnMnGaO₄ 薄膜におけるチェッカーボード型ナノ組織

セラミックス試料におけるチェッカーボード型ナノ組織およびヘリンボーン型ナノ組織の形成には, 本系における中間正方晶に関与した双晶ドメインとそれに伴う歪場の存在が重要な役割を果たすと考えられる。そこでナノ組織形成に対する局所歪の影響について調べるため, 基板材料との格子ミスフィットを伴うZnMnGaO₄ 薄膜試料を作製し, ナノ組織の特徴について調べた⁽¹²⁾。図6(a)および6(b)は, それぞれMgO 基板上に作製したZnMnGaO₄ 薄膜試料から得られた断面明視野像および平面暗視野像である。また, 図6(b)に対応する電子回折図形を挿入図に示す。電子入射方向はそれ

それ[010]方向および[001]方向にはほぼ平行であり、暗視野像の撮影は、800位置周りの分裂した回折斑点を全て用いて、試料をやや傾斜させて行っている。断面明視野像中では、MgO基板と試料の界面から約50 nm程度のコントラストを持たない遷移領域が見られる。その上部において基板面に垂直な方向に、幅約6 nm程度の細かいフリンジコントラストが、薄膜表面まで約750 nmにわたり連続的に存在することが分かる。一方、平面暗視野像および対応する電子回折図形(図6(b)および挿入図)中には、約4 nm×4 nm程度(対角方向の幅が約6 nm程度)の大きさのチェッカーボード型ナノ組織が明瞭に観察され、また回折図形中にはセラミ

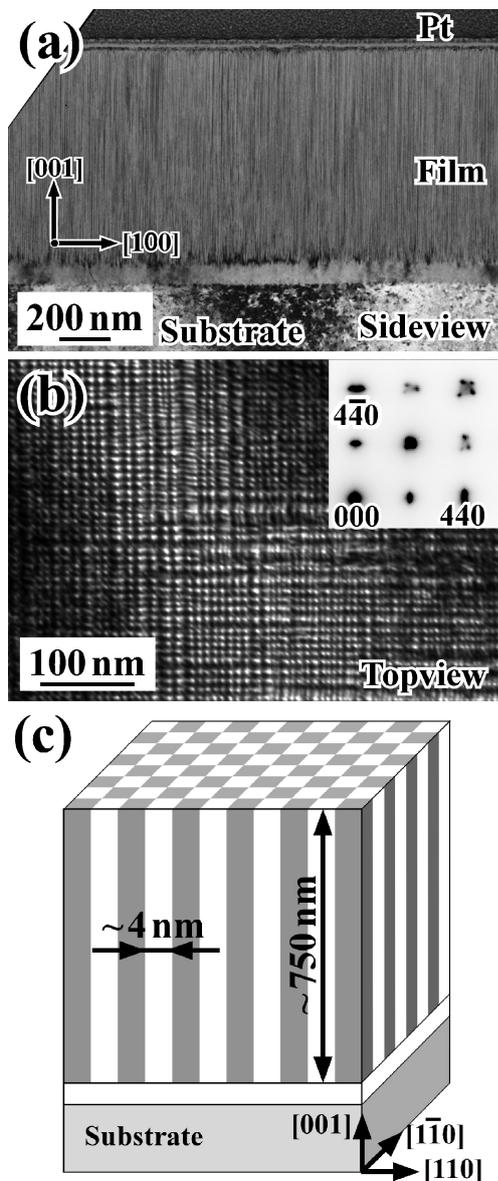


図6 ZnMnGaO₄ 薄膜試料におけるチェッカーボード型ナノ組織。(a)断面明視野像。(b)平面暗視野像および対応する電子回折図形。暗視野像の撮影は、800位置近傍の4つに分裂した基本格子反射の全てを用いて行っている。(c)薄膜試料におけるナノドメイン構造の三次元的模式図。

ックス試料と同様の特徴的な回折斑点の分裂が見られる。実際、分裂した800回折斑点の1つを用いて撮影された暗視野像において、明瞭なチェッカーボード型ナノ組織が見出されている⁽¹²⁾。以上の結果から得られた、ZnMnGaO₄ 薄膜におけるナノドメイン構造の模式図を図6(c)に示す。灰色および白色の領域は、それぞれ立方晶および正方晶ドメインに対応する。本系におけるドメイン構造は、立方晶および斜方晶構造を持つ、大きさ約4 nm×4 nm×750 nmの4種類のナノロッドの規則配列により構成され、極めて異方的な構造を有することが分かる。

本ナノドメイン構造における断面方向の結晶学的特徴について更に詳しく調べるため、基本格子反射を用いた暗視野像の観察を行い、さらに基板-薄膜間の遷移領域近傍および薄膜領域において電子回折図形の撮影を行った。その結果を図7に示す。図7(a)は440基本格子反射を用いて結像した暗視野像であり、また像中の白枠IおよびIIは、それぞれ図7(b)および7(c)の電子回折図形に対応する領域近傍の位置を表している。暗視野像中では、ナノロッドの規則配列を反映した、極めて周期的に並んだフリンジコントラストが観察される。この規則配列を反映して、薄膜領域において得られた電子回折図形(図7(b))中には、強いストリーク状散漫散乱に加えて高次の衛星反射の存在が見出される。一方、暗視野像中のMgO基板と薄膜との間の遷移領域では、局所的な格子歪の存在を示唆する複雑なコントラストが観察される。この領域近傍から得られた図7(c)に示す回折図形では、図7(b)に比べて明瞭なストリーク状散漫散乱は見られず、また

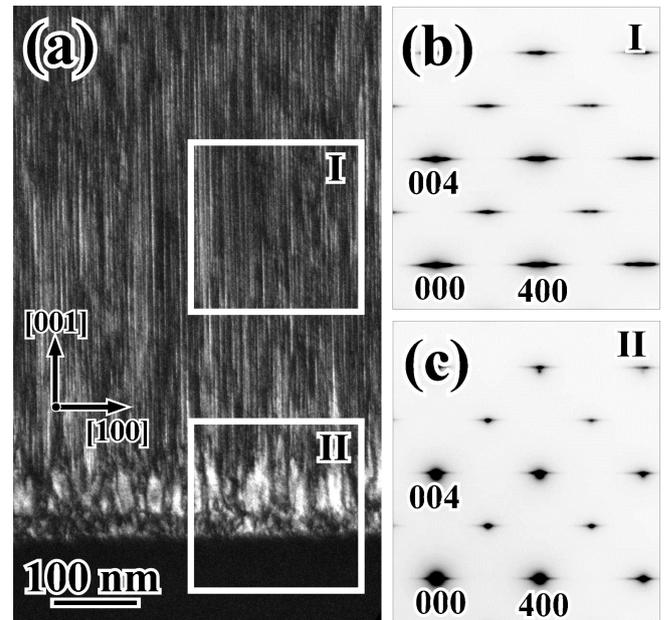


図7 ZnMnGaO₄ 薄膜試料における局所構造の基板からの距離依存性。(a)断面暗視野像。暗視野像の撮影は、440基本格子反射を用いて行っている。(b)(a)中の白枠Iの領域近傍から得られた電子回折図形。(c)(a)中の白枠IIの領域近傍から得られた電子回折図形。

