

## ペロブスカイト型結晶の相転移に関するナノサイズ効果

黒岩 芳弘<sup>a</sup>, 青柳 忍<sup>b</sup>, 澤田 昭勝<sup>a</sup>, 川路 均<sup>c</sup>, 阿竹 徹<sup>c</sup>

<sup>a</sup>岡山大学・理学部, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター,

<sup>c</sup>東京工業大学・応用セラミックス研究所

### 背景と目的

チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>)はペロブスカイト型構造をした非常に有名な強誘電体であり、今日でもコンデンサー作成に欠かすことのできない材料である。通常のバルク結晶は、約400Kで立方晶 (cubic) から正方晶 (tetragonal) に相転移する。しかし、最近のナノテクノロジーの発展に伴って、室温でもcubic構造のまま強誘電性を示さないBaTiO<sub>3</sub>が存在することが広く知られるようになってきた。

BaTiO<sub>3</sub>は結晶サイズを小さくしていくと、室温で、700 nm から1 μm の粒径で誘電率が最大値をとった後、それ以下の粒径では誘電率が急激に小さくなる。誘電率が最大となるのはドメインのuntwiningの問題であるが、数100 nm 以下の微粒子において誘電率が小さくなるのは、微粒子内でcubic構造をしたBaTiO<sub>3</sub>の割合が増加するのが原因である。最近、我々は室温で粒径の揃った直径100 nm までの様々な種類のBaTiO<sub>3</sub>微粒子に対してtetragonal/cubicの体積比を実験的に求め、BaTiO<sub>3</sub>微粒子の表層は粒径に関係なく約8 nm 厚程度がcubic層で覆われていること、従って、粒径が約16 nm 程度になると微粒子全体がcubic構造になるというモデルを提案した<sup>1)</sup>。

本研究では、このような従来の構造研究をさらに発展させるために、100 nm 以下の様々な種類のBaTiO<sub>3</sub>超微粒子を用いて相転移に関する結晶サイズ効果を調べ、BaTiO<sub>3</sub>の相転移を起こす、あるいは、相転移温度を決定付ける結晶構造の特徴を議論することを目的とした。今回は特に、cubic相の結晶構造の差異に着目して、系統的な実験を行った。最

終的には、相転移する結晶と相転移しない結晶の電子密度分布解析を行い、原子間の結合状態の差からBaTiO<sub>3</sub>の相転移を支配している電子状態を実験的に見出すことを目指している。我々の最近の研究から、ペロブスカイト型誘電体の相転移は酸素原子とその周りの金属原子との間の共有結合性によって大きく変化することがわかってきた<sup>2)</sup>。

### 実験

試料には、日清製粉株式会社が熱プラズマにより合成した100 nm 以下の粒度が一定のBaTiO<sub>3</sub>超微粒子を用いた<sup>3)</sup>。実験では、BL02B2実験ハッチ内に常設してある大型デバイセラーカメラを使用して粉末X線回折パターンを測定した。温度変化には、窒素ガス吹き付け装置を用いた。BaTiO<sub>3</sub>微粒子からなる粉末試料を0.1mm φのガラスキャピラリーに封入し、透過法でイメージングプレート上にデータを記録した。波長0.58 Å の高エネルギーX線を入射X線に用いることで回折強度に対して吸収効果の補正を必要としない精密なデータが得られた。構造解析は、Rietveld法により行われた。

### 結果と考察

図1に平均粒径50 nm のBaTiO<sub>3</sub>超微粒子の500 Kにおける粉末X線回折パターンをRietveld法によりプロファイルフィッティングした様子を示す。バルク結晶では500 Kではcubic構造であるため、構造モデルとしては、cubicペロブスカイト型構造を仮定し、 $2\theta < 75^\circ$  ( $d > 0.48 \text{ \AA}$ )の角度範囲で解析を行った。図

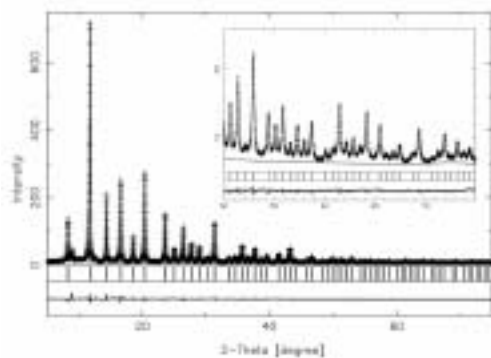


図1 平均粒径50 nmのBaTiO<sub>3</sub>超微粒子の500KにおけるRietveld解析結果。

1の挿入図に示すように、高角においても非常にフィッティングがうまくいっている様子がわかる。従って、このサイズの超微粒子もペロブスカイト型構造をしていると考えられる。解析の信頼度を表すR因子は、 $R_{wp} = 4.54\%$ 、 $R_1 = 2.09\%$ であった。得られた超微粒子の格子定数をバルク結晶のそれと比較してみると大きいことがわかった。図2に、さまざまな粒径のBaTiO<sub>3</sub>微粒子の格子定数を調べた結果を示す。格子定数は粒径が小さくなるにつれて大きくなる傾向が見られた。特に、100 nm以下では急激に格子定数は大きくなることがわかった。

誘電体の物性は、長距離のクーロン力（強誘電状態を好む）と短距離の反発力（常誘電状態を好む）の間のデリケートなバランスによって支配されている。BaTiO<sub>3</sub>の場合は、結晶サイズがナノメートルスケール（100 nm以下）になるとこのバランスが崩れて室温でもcubic構造のままとなり、強誘電性を示さなくなってしまう。すなわち、常温常圧において結晶サイズの違いにより2種類（tetragonalとcubic）のBaTiO<sub>3</sub>結晶が存在することになる。ところで、理論的には、BaTiO<sub>3</sub>の強誘電不安定性は、Ti原子とO原子の間の共有結合性と密接な関係があることが指摘されている。超微粒子の格子定数がバルク結晶のそれよりも大きく、格子が膨張していることから、超微粒子においてはTi-O間の共有結合性がバ

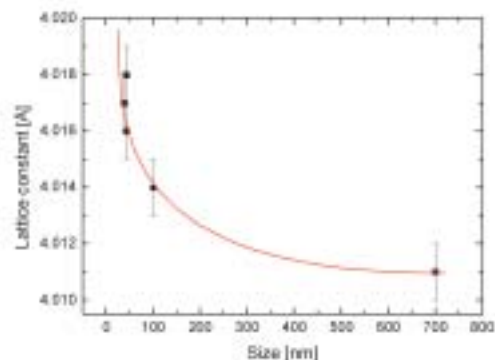


図2 BaTiO<sub>3</sub>微粒子の平均粒径に対する格子定数の変化（500K）。

ルク結晶のそれと比較して弱いのではないかとということを目測している。

### 今後の課題

実際の共有結合の状態については、現在、MEM/Rietveld法を用いて電子密度分布の中に可視化しているところである。今後様々なペロブスカイト型誘電体のサイズ効果を研究していくことで、ペロブスカイト型構造の相転移の本質が現象論ではなく、電子論的に明らかになることを期待している。

### 参考文献

- 1) S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, I. Yamashita and T. Atake, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002), 1218.
- 2) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 217601.
- 3) K. Yubuta, K. Nishimura and T. Fujii, Ceramic Processing Science VI, **112** (2001) 113.

### 発表論文

- [1] 黒岩芳弘、青柳忍、澤田昭勝、川路均、阿竹徹、日本結晶学会平成14年度年会（口頭発表）
- [2] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji and T. Atake, 10th European Meeting on Ferroelectricity (2003)(発表予定)