

チタン酸バリウムナノ粒子における結晶構造由来の 巨大誘電率発現機構の解明

Mechanism of Crystal Structure Induced Ultrahigh Dielectric Barium Properties for Titanate Nanoparticles

和田智志^a、黒岩芳弘^b、保科拓也^a、矢澤亜希^a、滝沢佳世^a、森吉千佳子^b

Satoshi Wada^a, Yoshihiro Kuroiwa^b, Takuya Hoshina^a, Aki Yazawa^a, Kayo Takizawa^a, Chikako Moriyoshi^b

^a東京工業大学、^b広島大学

^aTokyo Institute of Technology, ^bHiroshima University

チタン酸バリウム (BaTiO₃) ナノ粒子を蓆酸塩の2段階分解法を用いて種々の真空度で作製した結果、表面層の厚さを種々に制御したメゾスコピック粒子構造を得た。種々のキャラクターゼーションを行った結果、いずれの BaTiO₃ ナノ粒子も格子内に不純物や欠陥のない緻密体であることがわかった。これらの BaTiO₃ ナノ粒子について誘電特性を測定した結果、表面層が 2nm 以下と薄いものは 60nm 付近に 15000 もの巨大誘電率を示すものの、表面層厚さが 8nm 以上の BaTiO₃ ナノ粒子は誘電率のサイズ依存性において、極大を示さず、粒径の減少とともに単調に減少した。この原因について、メゾスコピック粒子構造に基づいて検討した。

Barium titanate (BaTiO₃) nanoparticles with various particle sizes from 17 to 1,000 nm were prepared by a 2-step thermal decomposition method of barium titanate oxalate under various degree of vacuum. Various characterizations revealed that these particles were impurity-free, defect-free, dense BaTiO₃ nanoparticles. When the degree of vacuum was high (pressure of 150 Pa at 650°C), the dielectric constant of BaTiO₃ particles with a size of around 60 nm exhibited a maximum of around 15,000. On the other hand, when the degree of vacuum was low (pressure of 400 Pa at 650°C), no dielectric maximum was observed. To explain this size dependence, a particle structure was precisely investigated using synchrotron radiation. As the results, the particles were always composed of two layers, i.e., surface cubic layer and bulk tetragonal layer, and the thickness of surface cubic layer decreased with increasing the degree of vacuum during the preparation of BaTiO₃ nanoparticles.

背景と研究目的

近年、電子デバイスの小型化に伴い、積層セラミックコンデンサ等の出発原料であるチタン酸バリウム (BaTiO₃) 粒子の微細化が求められている。一方で、強誘電体においては

誘電率が粒径によって変化する、いわゆるサイズ効果の存在が知られているが、この現象は未だ解明されていない^{1,2)}。サイズ効果はサイズによって引き起こされる強誘電相転移現象の1つと考えられているが、セラミック

スや薄膜の形態では応力など強誘電相転移現象に大きく影響する因子が存在するため、純粋なサイズ効果を観察することができない。そこで、単結晶の形態で粒子サイズのみをパラメータとして変化させることで、誘電率、結晶構造がどのように変化するかを明らかにする必要があり、このためには欠陥や不純物を含まない BaTiO₃ ナノ粒子を合成する必要がある。

この目的を達成するため、欠陥の少ない BaTiO₃ ナノ粒子の合成法として、蓆酸塩の2段階熱分解法が開発された³⁾。この方法で作成した BaTiO₃ ナノ粒子は欠陥や不純物をほとんど含まず、緻密体である。更に粒子の比誘電率の粒子サイズ依存性を測定した結果、100nm 前後で室温で 5,000 以上の高い比誘電率を示すことが明らかとなった⁴⁾。

そこで本研究では、この巨大誘電率の起源を解明するために、蓆酸塩を2段階分解法を用いて種々の真空度で処理することにより、表面層の厚さを種々に制御したメゾスコピック粒子構造を持つ BaTiO₃ ナノ粒子を作製した。これらのナノ粒子について誘電特性を測定し、誘電率と表面層厚さとの関係を明らかにすることを目的とする。このために、高輝度放射光 X 線回折によって BaTiO₃ ナノ粒子のメゾスコピック粒子構造、結晶構造や電子密度分布を詳細に検討を行った。

実験

出発原料として、富士チタン工業製の蓆酸バリウムチタニル (>99.9%) を使用した。このシュウ酸塩の2段階熱分解法を利用して、種々の真空度で粒子径 16nm ~ 500nm の BaTiO₃ ナノ粒子を作製した。実際の反応装置

は一定の反応容積を持っており、その真空度は試料がない状態で 1Pa でほぼ一定である。そこで反応管中へのシュウ酸塩の仕込量を変えることで、高温での炭酸ガスの脱離時の真空度を制御した。得られた粒子は、粉末誘電率測定法⁴⁾を用いて、粒子の状態で比誘電率を決定した。キャラクターゼーションの結果、これらの粒子は高密度で不純物や欠陥の非常に少ない BaTiO₃ ナノ粒子であった。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、-150°C ~ 150°C 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。また MEM 法を用いて電子密度分布についても解析を行った。更に、フォノンについては移流集積法によりナノ粒子3次元充填体を作製し、その遠赤外測定より反射率を求め、それからフォノン周波数を算出した。

結果および考察

まず、本研究ではシュウ酸塩の2段階熱分解法を用いたが、その第2段階において反応管への充填量を変えることにより、700°C 付近で発生する2酸化炭素 (CO₂) の分圧を種々に変えて合成を行った。その結果を図1に示す。本研究で得られた粒子は、第2段階での CO₂ 分圧、すなわちこのときの真空度に関わらず、すべて BaTiO₃ ナノ粒子であった。また、種々のキャラクターゼーションを行った結果、これらの粒子は高密度で不純物や欠陥の非常に少ない BaTiO₃ ナノ粒子であった。従って、

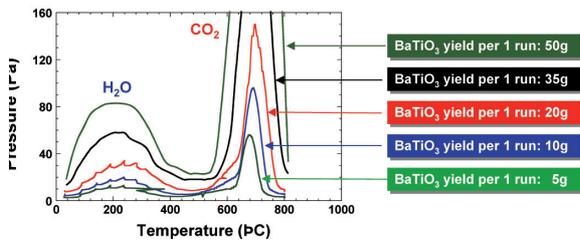


Fig. 1 Temperature dependence of partial pressure at the 2nd step using various amounts of the $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ intermediate.

合成時の真空度の違いによる違いは認められなかった。

次に、放射光を用いて粉末 X 線回折測定を行い、メゾスコピック粒子構造、結晶構造について精密化を行った。その結果、真空中で合成した BaTiO_3 ナノ粒子はすべて表面層とバルク層の複合構造を持つことが明らかとなった。その代表的な例を図 2 に示す。図 2 は 140nm の粒子の (002) および (200) 面を立方晶と正方晶を用いてフィッティングした結果を示す。2つの結晶構造からなることを仮定しないとフィッティングはできない。140nm の粒子は透過型電子顕微鏡観察を行った結果、単分域構造であること、また粒子内にポアなどの大きな欠陥は認められず、格子が均一に揃っていることから、立方晶は表面付近での構造歪みにより生成したものと考えられる。そこで、この構造を単純に表面立方晶層とバ

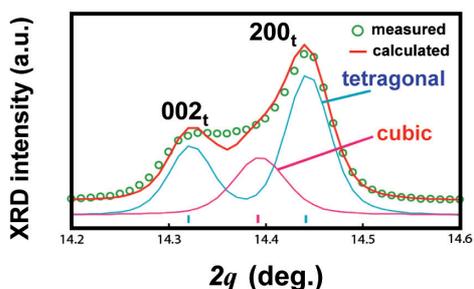


Fig. 2 Result of Rietveld fitting using two layer model for the BaTiO_3 nanoparticles with 140 nm.

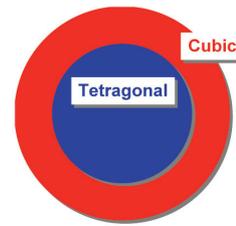


Fig. 3 2-phase model for BaTiO_3 nanoparticles.

ルク正方晶層の 2 層で分けると、図 3 に示すようにナノオーダーの粒子でありながら複合構造を持つ、すなわちメゾスコピック粒子構造を持つことがわかる。しかも合成条件を変えた場合、図 4 に示すように高い真空度、すなわち CO_2 分圧が小さいほど表面立方晶層の厚さは減少し、逆に CO_2 分圧が大きいほど表面立方晶層の厚さは増大した。従って、粒子合成時に真空度が表面層厚さを決めていることが明らかとなった。

そこで、これらの粒子の誘電率測定を行った。測定粒子をプロピレンカーボネイト中に 10vol% の割合でポールミルを用いて分散し、スラリーを作製した後、その誘電率を 20.00 °C、20MHz で測定し、その後有限要素法を用いてその結果を解析し、粒子の誘電率に変換した。その結果、図 5 に示すように、表面層厚さが薄いほど、より小さな粒子径でより高

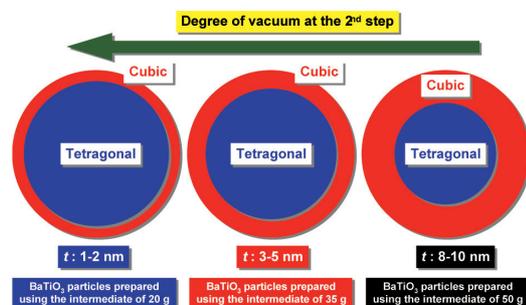


Fig. 4 A relationship between thickness of surface cubic layer and amount of the $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ intermediate at the 2nd step.

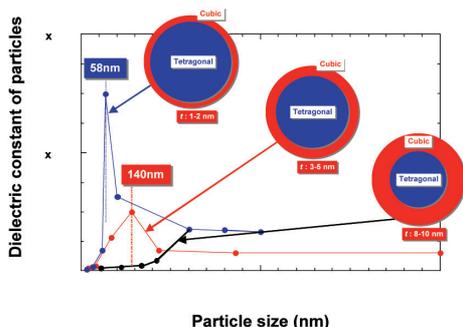


Fig. 5 Size dependence of dielectric constants for BaTiO₃ nanoparticles.

い比誘電率を示すことが明らかとなった。このことは表面層が粒子の比誘電率に大きく関与することを示した。

以上の結果は、このメゾスコピック粒子構造と比誘電率とが本質的に連動していることを意味する。また、誘電率を実際に決定しているのは格子振動であり、特に BaTiO₃ の場合には、ソフトモードである Slater TO モードの周波数のサイズ依存性が重要となる。そこで現在、この振動数とサイズとの関係について検討を行っている。

現段階ではここまでを明らかにすることができた。

今後の課題

今回、BaTiO₃ ナノ粒子のメゾスコピック粒子構造が合成条件に大きく依存すること、そしてこの構造が誘電率に大きく寄与していることを明らかにした。しかし、本研究では粒子構造を2層からなる単純なモデルでフィッティングをしたが、図2より明らかなように、実際には立方晶と正方晶との間に、軸比が1.011から1に徐々に変わっていく領域が存在する。この領域の存在を考えないと、比誘電率があるサイズで極大を持つ現象を説明することはできない。従って軸比が傾斜してい

る領域を正確に解析する必要がある。従って、1つの粒子を表面立方晶、軸比傾斜領域、内部正方晶の3つの領域に分けて解析するための手法を確立する必要がある。今後はこの部分について焦点を当てて実験を計画したい。

また、軸比が傾斜している領域において、比誘電率が非常に大きくなっている可能性が高い。この現象は類似した傾斜構造を持つ強誘電体のドメイン壁近傍において報告されている現象と一致点が多い。従って、この領域の結晶構造や電子密度分布を詳細に解析することにより、傾斜領域の電子構造にどのような変化が起こっているのかを明らかにすることができる。この部分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、次の機会でのこの部分のデータを取得したい。

参考文献

- 1) G. Arlt, D. Hennings and G. De With, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1619.
- 2) M. H. Frey, Z. Xu, P. Han and D. A. Payne, *Ferroelectrics* **206-207** (1998) 337.
- 3) S. Wada, M. Narahara, T. Hoshina, H. Kakemoto and T. Tsurumi, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 2655.
- 4) S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.-M. Nam, H. Kakemoto and T. Tsurumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 6188.

論文発表状況・特許状況

- [1] H. Hoshina, H. Yasuno, S. Wada, H. Kakemoto and T. Tsurumi, *Transaction of the Materials Research Society of Japan* **29**[4] (2004) 1207.
- [2] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S.-M. Nam,

- H. Kakemoto, T. Tsurumi and M. Yashima, *Ceramics Transaction* **167** (2005) 189.
- [3] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, M. Ooishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi and M. Yashima, *Key Engineering Materials* **301** (2005) 27.
- [4] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, M. Yashima, K. Kato and M. Takata, *Key Engineering Materials* **301** (2005) 239.
- [5] M. Yashima, T. Hoshina, D. IshinumaA, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi and S. Wada, *Journal of Applied Physics* **98**[1] (2005) 014313.
- [6] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima and S. Wada, *Transaction of the Materials Research Society of Japan* **30**[1] (2005) 67.
- [7] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, M. Ooishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi and M. Yashima, *Ceramic Engineering and Science Proceedings* (2006) in press.
- [8] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, M. Ooishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi and M. Yashima, *Ceramic Transactions* (2006) in press.
- [9] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, H. Kakemoto, Y. Kameshima, T. Tsurumi and T. Shimada, *Journal of Electroceramics* (2006) in press.
- [10] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima, Y. Kuroiwa and S. Wada, *Key Engineering Materials* (2006) in press.
- [11] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima and S. Wada, *Journal of Applied Physics* (2006) in press.
- [12] S. Wada, H. Yasuno, A. Yazawa, T. Hoshina, H. Kakemoto and T. Tsurumi, *Ceramics Transaction* (2006) in press.
- [13] 和田智志, 保科拓也, 掛本博文, 鶴見敬章, "チタン酸バリウムナノ粒子の誘電特性とサイズ効果," *セラミックデータブック* 2005, 33[87] (2005) 50.