

チタン酸バリウムナノ粒子におけるメゾスコピック粒子構造由来の  
巨大誘電特性発現機構の解明  
**Mechanism of Mesoscopic Particle Structure Induced Ultrahigh  
Dielectric Properties for Barium Titanate Nanoparticles**

和田智志<sup>a</sup>、黒岩芳弘<sup>b</sup>、保科拓也<sup>a</sup>、矢澤亜希<sup>a</sup>、横尾圭祐<sup>a</sup>、森吉千佳子<sup>b</sup>  
Satoshi Wada<sup>a</sup>, Yoshihiro Kuroiwa<sup>b</sup>, Takuya Hoshina<sup>a</sup>, Aki Yazawa<sup>a</sup>, Keisuke Yokoh<sup>a</sup>, Chikako Moriyoshi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 東京工業大学、<sup>b</sup> 広島大学

<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Hiroshima University

種々の粒子径を持つチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) ナノ粒子を蓚酸塩の2段階分解法を用いて作製した。種々のキャラクターゼーションを行った結果、いずれの BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子について誘電特性を測定した結果、300nm 以上の粒子径では比誘電率はほぼ一定であったが、粒子径 140nm で比誘電率は最大値 5,000 を示し、140nm 以下では粒子径の減少に伴い急激に減少した。このような巨大誘電率が発現する機構を調べるため、放射光を用いた高エネルギー XRD を用いて、粒子構造や結晶構造について検討した。その結果、これらの粒子はすべて、表面立方晶層、内部正方晶層、正方晶歪み傾斜層 (GLSL) からなるメゾスコピックな粒子構造を持つことが明らかとなった。また、各層の結晶構造は BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の粒子径によらず一定であり、ただ各層の体積分率のみが変化した。このメゾスコピックな粒子構造に基づいて、巨大誘電特性の起源を考察した。

Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) nanoparticles with various particle sizes from 17 to 1,000 nm were prepared by a 2-step thermal decomposition method of barium titanyl oxalate. Various characterizations revealed that these particles were impurity-free, defect-free, dense BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. The dielectric constant of these BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles was investigated using a powder dielectric measurement method, and as a result, the dielectric constant of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with a size of around 140 nm exhibited a maximum of around 5,000. To explain this size dependence of dielectric property, a mesoscopic particle structure was precisely investigated using synchrotron radiation. As the results, it was revealed that all BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were always composed of three-layer model, i.e., (1) surface cubic layer, (2) bulk tetragonal layer and (3) gradient lattice strain layer (GLSL), and the crystal structure of each layer was almost constant despite particle sizes while the volume fraction of each layer changed with decreasing sizes. On the basis of these mesoscopic particle structure, the origin of the ultrahigh dielectric property was discussed.

## 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 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 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<sup>1,2)</sup>。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  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子の合成法として、蓚酸塩の2段階熱分解法が開発された<sup>3)</sup>。この方法で作成した  $\text{BaTiO}_3$  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<sup>4)</sup>。

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、蓚酸塩の2段階分解法を用いて  $\text{BaTiO}_3$  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、誘電率の粒子依存性を明らかにするとともに、この誘電特性の粒子サイズ依存性を明らかにするため、高輝度放射光 X 線回折によって  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子のメゾスコピック粒子構造や

結晶構造を詳細に検討した。最終的に巨大誘電率の起源を説明するためのモデルを提案した。

## 実験

出発原料として、富士チタン工業製の蓚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 17nm~1,000nm の  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子を作製した。得られた粒子の比誘電率のサイズ依存性は、粉末誘電率測定法<sup>4)</sup>を用いて、粒子の状態で決定した。キャラクタリゼーションの結果、これらの粒子は高密度で不純物や欠陥の非常に少ない  $\text{BaTiO}_3$  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て、 $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子を作製した。まず、シュウ酸塩を空气中、500°C で3時間熱処理することにより、中間生成物である  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$  を作製した。その後雰囲気

を空気から真空（約 1Pa）に切り替え、650 °C で 3 時間熱処理することで約 20nm の BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子を作製した。その後、空气中で 680~1,000 °C で 3 時間熱処理することで 1,000nm まで種々の粒子サイズを持つ BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子を作製した。これらの粒子について種々のキャラクタリゼーションを行った結果を表 1 に示す。表 1 よりこれらの粒子は高密度で不純物や欠陥の非常に少ない BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子であることがわかった。

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 11vol% の割合でボ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 1 に示すように、粒子サ

Heat-treatment condition	Particle size (nm)	Crystallite size (nm)	Impurity	Composition	Density
non-treatment	20	20	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	5.87g/cm <sup>3</sup> 99.2%
680 °C 3hr.	30	30	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	5.88g/cm <sup>3</sup> 98.8%
700 °C 3hr.	40	36	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	5.88g/cm <sup>3</sup> 98.3%
800 °C 3hr.	85	80	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	6.01g/cm <sup>3</sup> 100%
850 °C 3hr.	140	1.3×10 <sup>2</sup>	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	5.97g/cm <sup>3</sup> 99.2%
900 °C 3hr.	215	2.1×10 <sup>2</sup>	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	5.97g/cm <sup>3</sup> 99.3%
1000 °C 3hr.	430	4×10 <sup>2</sup>	lattice: negligible surface: OH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba/Ti=1.00	5.99g/cm <sup>3</sup> 99.6%

Table 1 Characterization results for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared using two-step thermal decomposition method.

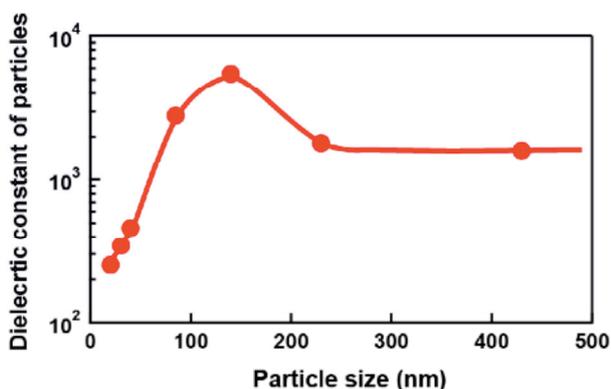


Fig. 1 Particle size dependence of dielectric constant for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

イズが 300nm の大きな領域では、比誘電率は 1,600 付近でほぼ一定であるのに対し、それ以下では比誘電率は粒子サイズの減少とともに増大し、粒子サイズ 140nm で最大比誘電率 5,000 を示した。更に 140nm 以下では粒子サイズの減少とともに比誘電率は急激に減少し、20nm では比誘電率は約 200 となった。この傾向はこれまでの研究結果とほぼ一致した。

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。まず、ナノ粒子が表面層とバルク層の複合構造を持つ 2 層モデルを用いて解析を行った結果、ほぼ XRD ピークを再現できるものの、h00 面と 001 面間に常に観察されるブリッジ構造を完全に再現することができず、その部分で大きくずれることがわかった。これは本来立方晶と正方晶では格子定数が完全に異なるにも関わらずその界面が不連続につながっているという仮定にそもそも無理があり、本来であればその 2 層間には傾斜層が存在しなければならないためである。そこで、本研究では 2 層モデルではなく、表面立方晶層、内部正方晶層、正方晶歪み傾斜層 (GLSL) からなる 3 層モデル (図 2) を仮定して解析を行った。それぞれ 430、215、140、85nm の BaTiO<sub>3</sub> 粒子について解析を行った結果を図 3、4、5、6 に示す。これらの図よりほぼ完全に実験結果をフィッティングすることができたことがわかる。また、図 7 に表面層、内部層の格子定数の粒子サイズ依存性を示す。図 7 より表面層、内部層の格子定数は粒子サイズに依存せずほぼ一定であった。また内部層の値はこれまで単結晶で報告された値と完全に一致した。このこと

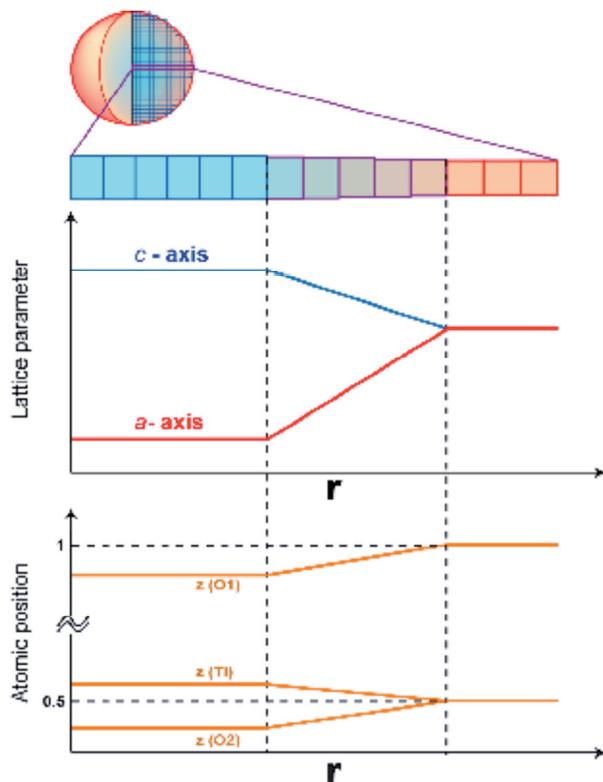


Fig. 2 Schematic model for a three-layer model with (a) surface cubic, (b) bulk tetragonal and (c) gradient lattice strain layer.

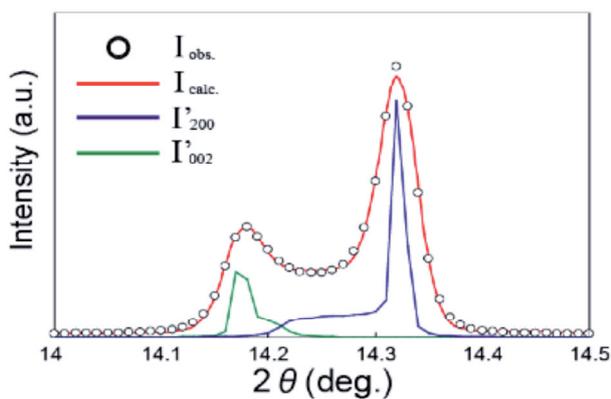


Fig. 3 Fitting result using three-layer model for the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with 430 nm.

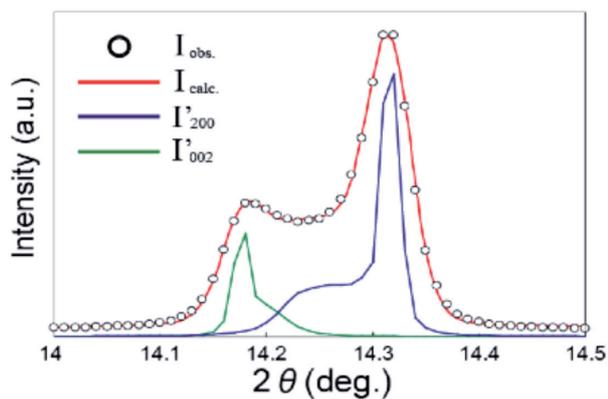


Fig. 4. Fitting result using three-layer model for the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with 215 nm.

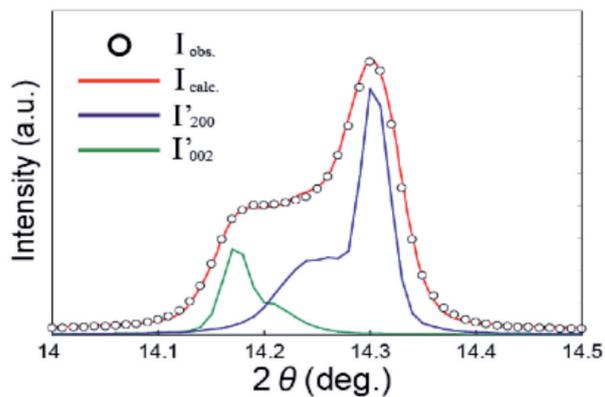


Fig. 5 Fitting result using three-layer model for the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with 140 nm.

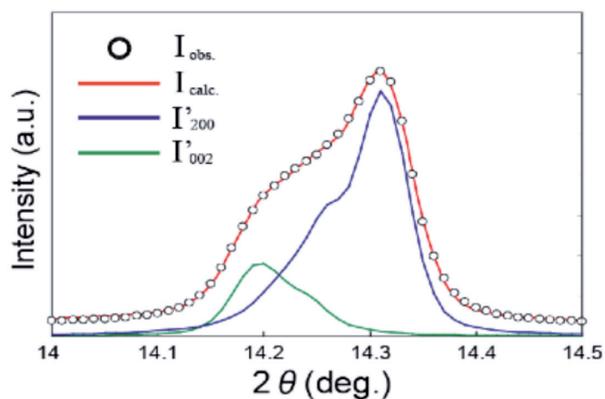


Fig. 6 Fitting result using three-layer model for the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with 85 nm.

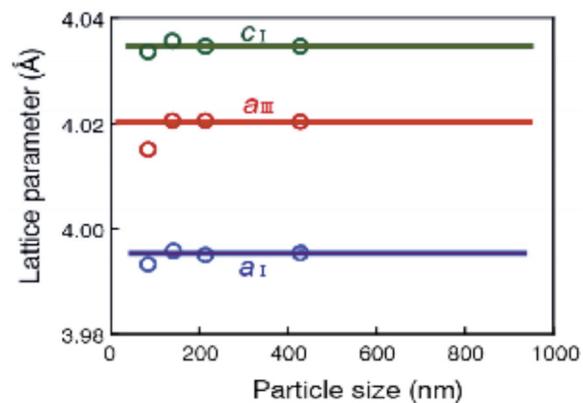


Fig. 7 Particle size dependence of lattice parameters for (I) surface cubic layer and (II) bulk tetragonal layer.

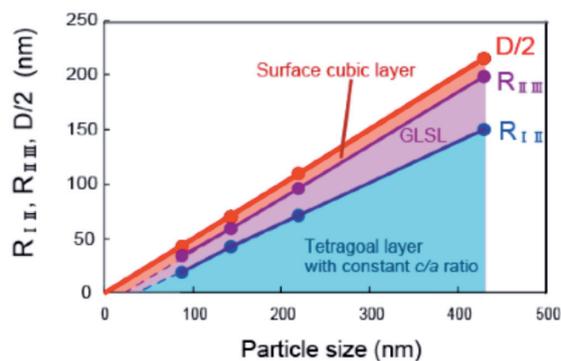


Fig. 8 Particle size dependence of thickness of each three layers for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

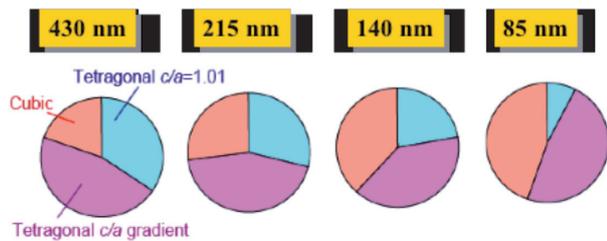


Fig. 9 Particle size dependence of volume fraction of each three layers for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

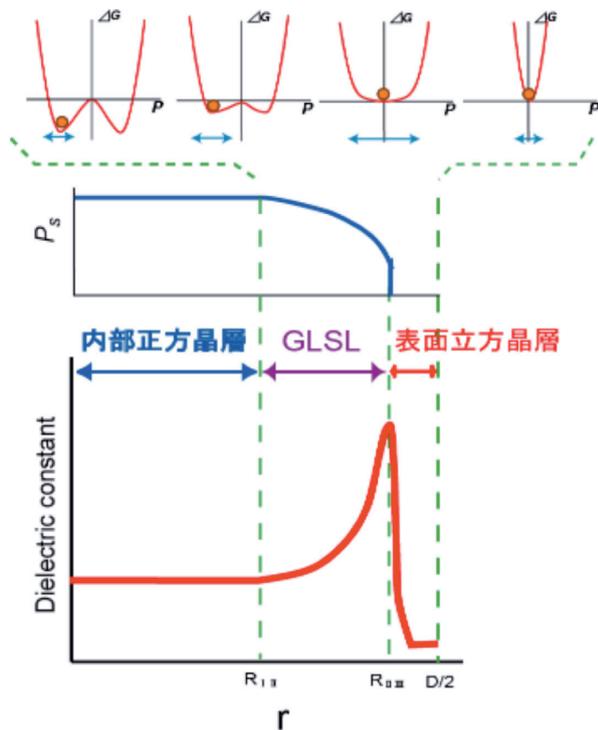


Fig. 10 Schematic distribution of dielectric constant for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with three-layer model.

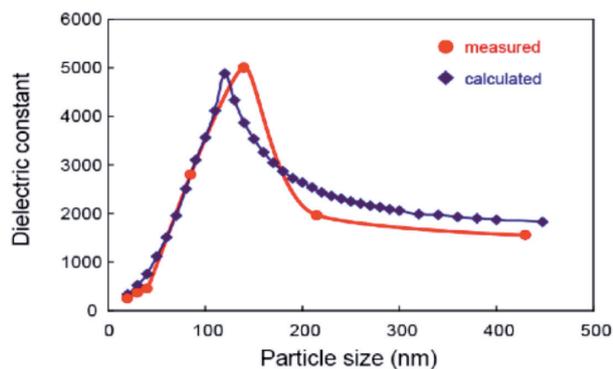


Fig. 11 Size dependence of dielectric constants for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles; (I) experimental and (II) calculated values.

は BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子が正常な正方晶と膨張した格子定数を持つ立方晶、およびその 2 層間の GLSL 層からなるメゾスコピックな粒子構造を持つことを明らかにした。また、図 8 はその半径方向の各層の厚さの粒子サイズ依存性を、また図 9 はそれに基づく各層の体積分率の粒子サイズ依存性を示す。これまでサイズ効果とは粒子サイズとともに結晶系が変化するサイズ誘起相転移現象と考えられてきたが、本研究はそうではなく体積分率が変化することによって引き起こされる現象であることを初めて示した。

この 3 層モデルを用いて誘電特性の粒子サイズ依存性を説明する。まず 3 層における誘電率について考える。まず内部正方晶層は単結晶と同じ比誘電率を持つと考えられる。一方表面立方晶層は膨張した格子を持ち、その値が 20nm の BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の格子定数とほぼ同じ値であることから 200 程度の非常に低い誘電率を持つと考えられる。問題は GLSL 層の取り扱いである。この層は正方晶性 ( $c/a$  比) が 1.011 から 1.000 まで連続的に変化する。この変化は単結晶の  $c/a$  比が Tc 近傍で温度の増加とともに 1.011 から 1.000 に急激に減少する時に比誘電率が急激に増大する現象と同等であると考えられる。従って、GLSL 層においては、内部から表面に近づくにつれて比誘電率が急激に増大すると仮定した。その比誘電率の半径方向の依存性を図 10 に示す。この図に基づき、有限要素法を用いて比誘電率のサイズ依存性を検討した結果を図 11 に示す。実験結果と比較すると完全には一致していないものの、傾向をよく再現していることがわかる。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明らかにした。

### 今後の課題

今回、BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子のメゾスコピック粒子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。また、今回は立方晶と正方晶との間に、軸比が1.011から1.000に徐々に変わっていく領域が存在し、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。そこで、今回は室温で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を行った。しかし、この3層の体積分率は同じ粒子サイズのBaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子でも、温度の変化とともに変化する。従って、ナノ粒子では粒子径の減少とともに誘電率が最大値を示す温度の低下が報告されているが、この減少も体積分率の温度依存性により説明される可能性がある。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、今回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を指摘し、それを用いることで結果を説明した。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. Ishinuma, 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.