

巨大誘電率を持つ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

Analysis of Mesoscopic article Structure for Barium Titanate Nanoparticles with Ultrahigh Dielectric Properties

和田 智志^a, 黒岩 芳裕^b, 野澤 あい^a, 新田 桃世^a, 近藤 修平^a, 大和 慶祐^a
Satoshi Wada^a, Yoshihiro Kuroiwa^b, Ai Nozawa^a, Momoyo Nitta^a, Shuuhei Kondo^a, Keisuke Yamato^a

^a山梨大学, ^b広島大学
^aUniversity of Yamanashi, ^bHiroshima University

20–430nm の種々の粒子径を持つチタン酸バリウム (BaTiO_3) ナノ粒子をシュウ酸塩の2段階熱分解法により作製した。得られたナノ粒子の比誘電率を粉末誘電測定法により室温で測定した結果、粒子径 140nm のときに比誘電率 5,000 の最大誘電率を得た。この原因を解明するために放射光を用いた XRD 測定によりメゾスコピックな粒子構造を解析した結果、(a)表面立方晶層、(b)内部正方晶層、そして(c)表面と内部の間にある歪格子傾斜層の3層から構成されることが明らかとなった。

Barium titanate (BaTiO_3) fine particles with various sizes from 20 to 430 nm were prepared using 2-step thermal decomposition method. The powder dielectric measurement method using slurries indicated that the dielectric constant of BaTiO_3 particles with a particle size of 140 nm exhibited a dielectric maximum of around 5,000. The nano-structures of the BaTiO_3 fine particles were analyzed using synchrotron radiation X-ray diffraction. As a result, it was found that the BaTiO_3 fine particles had complex structures consisted of (a) internal tetragonal layer, (b) Gradient-Lattice-Strain Layer (GLSL) and (c) surface cubic layer.

キーワード：巨大誘電率、メゾスコピック粒子構造、ナノ粒子、歪格子傾斜層

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 (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る、このためには欠陥や不純物を含まない 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 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³⁾。この方法で作成した 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、蓚酸塩を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 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 BaTiO_3 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20nm–430nmの BaTiO_3 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、粒子の状態での比誘電率を

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： ビームラインで得られた結果の中で、002 および 200 面のみによる回折ピークを取り出し、図1に示すようなメゾスコピック粒子3層モデル、すなわちナノ粒子内部の正方晶構造、線形に正方晶性が減少する歪格子傾斜層、表面立方晶層を用いて、フィッティングを行った。その結果、ほぼ完全に回折パターンを再現できることがわかった。そこで、すべての粒子径について同様のフィッティングを行った結果、すべての粒子径において、内部正方晶の格子定数、正方晶性が一定であり、しかも単結晶で報告された値と一致していることが明らかとなった。また、表面立方晶の格子定数も膨張してはいるものの、粒子径にかかわらず一定であった。この結果、これまで粒子径の現象により結晶構造が正方晶から立方晶へと連続的に変化することが多くの研究者により報告されてきたが、現実には図2に示すように、メゾスコピック粒子構造を構成する3層の体積比が粒子径の減少とともに変化しているに過ぎないこ

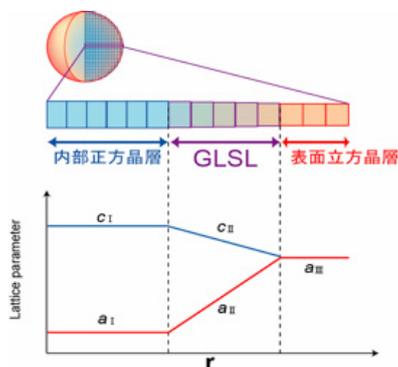


Fig. 1. Schematic model for mesoscopic particle structure of BaTiO₃ nanoparticles.

とが、初めて明らかとなった。

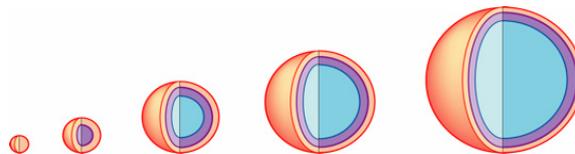


Fig. 2. Particle size dependence of model for mesoscopic particle structure of BaTiO₃ nanoparticles.

今後の課題： 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、次の機会は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.