

ナノ粒子誘導巨大誘電率を持つチタン酸バリウムナノ粒子の 電子密度分布のサイズ依存性の解明

Analysis of Size Dependence of Electron Density Distribution for Barium Titanate Nanoparticles with Ultrahigh Dielectric Constants

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

^a Tokyo Institute of Technology, ^b Hiroshima University

20～430nm の種々の粒子サイズを持つチタン酸バリウム (BaTiO₃) ナノ粒子の結晶構造をシンクロトロン放射光を用いた XRD 測定より -150 °C～150 °C の温度範囲で検討した。リートベルト法を用いた結晶構造の精密化を行った結果、40nm 以上の粒子サイズの BaTiO₃ ナノ粒子は、表面立方晶層とバルク正方晶層の 2 層からなる粒子構造を持つことを確認した。これらの粒子構造に基づいて、温度、粒子サイズの関数として構造の精密化を行った結果、40nm 以上の粒子サイズの BaTiO₃ ナノ粒子は通常の BaTiO₃ 単結晶で観察される相転移温度とほぼ同じ温度で相転移をしていることが明らかとなったが、相転移挙動については粒子サイズの減少とともに大きく変化することがわかった。

The crystal structures of the barium titanate (BaTiO₃) nanoparticle with various sizes from 20 to 430 nm were investigated in the range from -150 °C to 150 °C using synchrotron radiation XRD measurement. The crystal structure refinement using Rietveld method revealed that the BaTiO₃ nanoparticles with the size over 40 nm were composed of two parts; (a) surface cubic shell and (b) bulk tetragonal core with successive phase transitions. Moreover, it was revealed that the phase transition behavior of the BaTiO₃ nanoparticles was quite different from that of the BaTiO₃ bulk crystal. At present, the electron density distribution for these BaTiO₃ nanoparticles is investigated as a function of particle size.

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

なサイズ効果を見ることができない。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 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、この起源を解明するために、高輝度放射光 X 線回折によって BaTiO₃ ナノ粒子の結晶構造や電子密度分布を詳細に検討することにより、何らかの構造異常を確認できる可能性がある。また、これらの BaTiO₃ ナノ粒子の相転移挙動についても明らかにすることを目的とした。

実験

シュウ酸塩の 2 段階熱分解法を利用して粒子径 20nm～430nm の BaTiO₃ 微粒子を作製した。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 微粒子であった。また、これらの微粒子の誘電率を測定したところ、粒子径およそ 140nm の粒子が最も大きな誘電率 ($\epsilon_r=5,000$) を有することがわかった。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℃～150℃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を精密化し、BaTiO₃ ナノ粒子が示す相転移挙動について検討を行なった。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。

結果および考察

放射光粉末 X 線回折により、粒子径 40nm 以上の BaTiO₃ ナノ粒子に関しては BaTiO₃ の逐次相転移が明らかに観察された。40nm の BaTiO₃ ナノ粒子において得られた結果を図 1 に示す。一方、図 2 に示すように、30nm 以下の BaTiO₃ ナノ粒子に関しては、-150℃～150℃の温度範囲で相転移が観られず、立方晶に帰属できた。これは、強誘電性の臨界径が 30nm～40nm にあることを示している。図 3 は上記の結果に基づき、温度と粒子サイズを

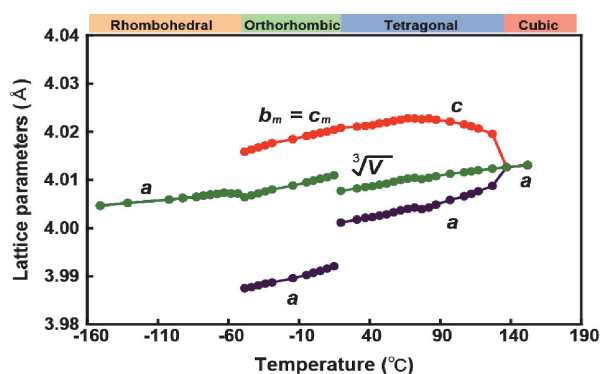


Fig.1 Temperature dependence of lattice parameters for the BaTiO₃ nanoparticles with 40 nm.

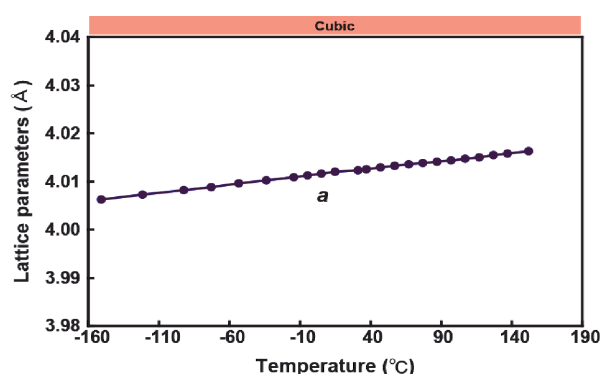


Fig.2 Temperature dependence of lattice parameters for the BaTiO₃ nanoparticles with 30 nm.

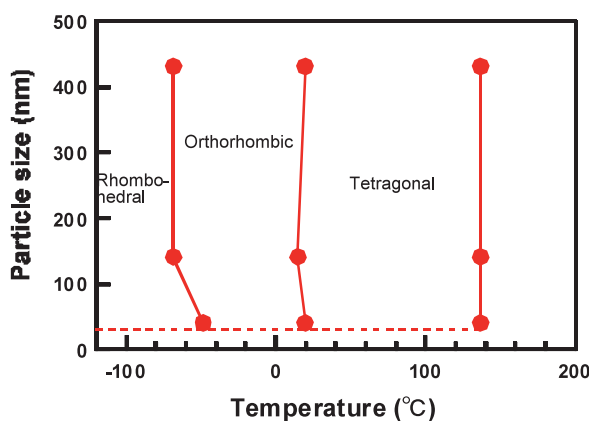


Fig.3 Phase diagram of the BaTiO₃ nanoparticles as functions of the particle size and temperature.

関数として作製した相図を示す。菱面体晶-斜方晶相転移点は粒子サイズの減少と共に高温側にシフトしているが、斜方晶-正方晶相転移点や正方晶-立方晶相転移点は粒子サイズによってほとんど変化しないことが明らかとなった。

続いて、各粒子・各温度における結晶構造をリートベルト法によって精密化した。このとき、いずれの粒子についても、図4に示すような2層モデル（粒子内部の相は逐次相転移を示す BaTiO₃、表面の相はいずれの温度においても立方晶の構造をとる BaTiO₃）で表現できる粒子構造をもつことが明らかとなった。しかし、詳細な検討を行った結果、表面立方晶と内部正方晶層との間に正方晶性が徐々に変化する傾斜領域が存在するモデルを用いるとほぼ完全にフィッティングできることがわかった。しかし解析が困難であることから以後2層モデルの粒子構造を持つと仮定して解析を行った。その結果、内部の相に関して、以下のことを明らかにすることができた。(1) 粒子サイズによって格子体積が異なる。室温で誘電率が最大であった粒子径 140nm の粒子は室温付近においてどの粒子よりも格子体積が小さくなった。140nm 以下の粒子につい

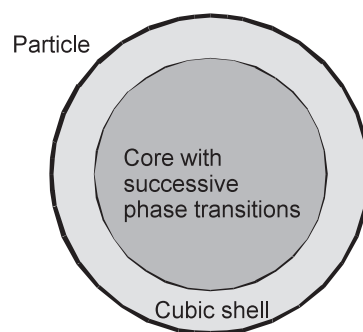


Fig.4 2-phase model for BaTiO₃ nanoparticles.

ては、粒子径が小さくなるほど格子体積は大きくなるが、これは表面の膨張した立方晶相が影響しているためだと考えられる。(2) BaTiO₃ ナノ粒子の温度による相転移挙動は正方晶性の変化、体積の変化などがバルクの BaTiO₃ の温度による相転移挙動と異なる。これは、BaTiO₃ ナノ粒子が複雑な相転移機構を有することを示唆している。

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、比誘電率が最大値を示す粒子サイズを持つ BaTiO₃ ナノ粒子において、格子体積のサイズ依存性において最小値を示すことを見いだした。この現象は常識的に考えると高い誘電率を説明するには矛盾している。しかし、このことはこの粒子サイズで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。

また、表面立方晶層と内部正方晶層との体積分率が粒子径や温度により変化することが

今回初めて見いだされた。従って、この体積比をより正確に見積もるための測定条件を確立する必要がある。また、同じ粒子サイズでもこの体積比が異なると比誘電率も大きく変化することがわかってきた。そこでこの粒子構造の比誘電率への寄与についても明らかにする必要がある。特に傾斜する軸比を持つ部分の解明が重要と考えられる。今後はこの部分についても焦点を当てて実験を計画したい。

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.