チタン酸バリウムナノ粒子の構造と巨大誘電特性の発現機構

東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 保科拓也

Takuya HOSHINA: Structure and Mechanism of Ultrahigh Dielectric Properties for Barium Titanate Nanoparticles

Almost impurity- and defect-free barium titanate (BaTiO_3) nanoparticles with various sizes from 20 to 430 nm were prepared using 2-step thermal decomposition method. The powder dielectric measurement method indicated that the dielectric permittivity of BaTiO_3 particles with a particle size of 140 nm exhibited a dielectric maximum of 5,000. Nano-structures of BaTiO_3 nanoparticles were analyzed using a composite structure model. It was found that BaTiO_3 nanoparticles had a composite structure consisting of (i) inner tetragonal core, (ii) gradient lattice strain layer (GLSL) and (iii) surface cubic layer. The crystal structure of each region didn't depend on particle size while the volume fraction of the GLSL and the surface cubic layer increased with decreasing the particle size. These results suggested that the size effect of BaTiO_3 nanoparticles originated from the composite structure.

1. はじめに

チタン酸バリウム (BaTiO_3) は代表的な強誘電体であり、現在の電子セラミックス、中でも誘電体デバイスを支える主要な材料である。これまで、電子デバイスの大きさはミリメートルオーダーで、その中に用いられる誘電体材料の微構造はマイクロメートルオーダーであった。しかし、近年の急速な電子デバイスの小型化・高性能化の進展により、誘電体材料の微構造はマイクロメートルオーダーからナノメートルオーダーに近づいている。特に積層セラミックスコンデンサのような最先端の誘電体デバイスではその進展は大きい。MLCCでは、電極に挟まれた誘電体1層の厚みを薄くすればするほど、また積層数を増やせば増やすほど単位体積当たりの電気容量が増加するため、小型・大容量化のために、誘電体1層の厚みは年々減少し、これを構成するグレインのサイズも最近では200 nm以下となっている。しかしながら、 BaTiO_3 のような強誘電体においては、誘電特性などの物性が試料サイズによって変化する、いわゆる「サイズ効果」が存在することが知られている。一般にサイズ効果とは、物質固有の値であるはずの「物質定数」が試料サイズによって変化し、「定数」でなくなることをいう。 BaTiO_3 におけるサイズ効果の例としては、 BaTiO_3 焼結体の誘電特性が焼結体を構成するグレインサイズに依存することがよく知られている。^{1)~5)} BaTiO_3 焼結体におけるグレインサイズ効果は、90°ドメインの効果^{2),5)}として一部理解できるが、完全に解明されているわけではない。

BaTiO_3 のような強誘電体の誘電特性や結晶構造はサイ

ズのほかに、応力、歪、不純物の種類や濃度、欠陥の種類や濃度などにも影響を受ける。さらに、焼結体においては粒界構造、内部応力などの因子が影響する。また、薄膜では基板界面で働く大きな応力や格子歪などが強く影響する。すなわち、 BaTiO_3 の誘電特性や結晶構造は試料の形態や質に依存するのである。「純粋なサイズ効果」とは、 BaTiO_3 単結晶が粒子サイズのみ変化するときにかかる誘電特性や結晶構造の変化である。われわれはこれまでに、不純物や欠陥濃度の低い単結晶 BaTiO_3 微粒子を試料として、誘電特性や結晶構造を評価し、「純粋なサイズ効果」の解明を目指してきた。

本稿では、 BaTiO_3 ナノ粒子がもつ特異な誘電物性および複合粒子構造について述べ、 BaTiO_3 ナノ粒子におけるサイズ効果の起源について概説する。

2. チタン酸バリウム微粒子の合成

BaTiO_3 微粒子の合成方法として、これまでに数多くの報告がある。従来からの固相法に加え、シュウ酸法、水熱法、ゾルゲル法、エマルジョン法などの液相法、最近では気相法による合成も行われている。中でもナノオーダーの超微粒子を得る方法であるゾルゲル法や、それよりもやや大きい数十nm以上の超微粒子を得ることができる水熱法が有名である。しかしながら、液相法による問題点は、不純物や欠陥が BaTiO_3 中に容易に導入される点である。ゾルゲル法では前駆体に含まれる水や有機炭素などが残留し不純物となること、水熱法においては溶媒である水中の水酸基を結晶格子内に容易に取り込みやすいという問題点がある。⁶⁾ また、固相法やシュウ酸法では欠陥を含

まない BaTiO_3 微粒子を合成できるものの、数十 nm の粒子径をもつ微粒子の合成が非常に困難であるという問題点がある。このように、従来の方法では、不純物の存在を無視することができ、 Ba/Ti 原子比が 1:1 で、相対密度が 100 % に近い欠陥の存在を無視できるような BaTiO_3 超微粒子の合成が非常に困難であった。

本研究ではこれらの問題を解決し理想的な BaTiO_3 超微粒子を合成するために、シュウ酸塩の 2 段階熱分解法^{7),8)} という合成法を開発した。この方法では、シュウ酸バリウムチタニル ($\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}/\text{Ti} = 1.000$, 純度 99.98 % 以上) を原料とし、空气中低温熱処理と真空高温熱処理という 2 段階の熱処理によって目的の BaTiO_3 超微粒子を得る。まず、第 1 段階では、空气中 500 °C で $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を熱処理することによって、非晶質構造の反応中間体 (組成: $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$) を得る。続く第 2 段階では、雰囲気真空 (1 Pa 程度) に切り替え、620 °C で熱処理することによって、 BaTiO_3 超微粒子を得る。酸素の存在が必要ではない第 2 段階の熱分解反応 (炭酸基の脱離反応) において、雰囲気真空下にすることにより、通常のシュウ酸塩法の場合よりも炭酸基の脱離が低温で実現し、結果的に、より粒子サイズの小さな BaTiO_3 微粒子が得られることがわかった。図 1 は 2 段階熱分解法を用いて得られた BaTiO_3 超微粒子の TEM 写真である。得られた微粒子は平均粒子径約 20 nm の単結晶粒子であることが明らかとなった。また、FT-IR や TG-DTA を用いて不純物を評価したところ、 BaTiO_3 結晶格子内には不純物は検出されなかった。また、 Ba/Ti 比は 1.00 で相対密度 99.2 % の高密度粒子であることがわかった。したがって、粒子径 20 nm 以上の良質な単結晶 BaTiO_3 超微粒子を得る方法としてこの方法は有用であると言える。

また、シュウ酸塩の 2 段階熱分解法で合成した粒子径 20 nm の微粒子を空气中でさらに熱処理することにより、

最終的に粒子径 20 nm から 430 nm の範囲で BaTiO_3 微粒子を作製した。いずれの粒子も不純物や欠陥濃度がきわめて低く、相対密度 98 % 以上の高密度粒子であり、単結晶よりなることが明らかとなった。これによって、サイズ効果を議論するために必要なほぼ理想とする BaTiO_3 微粒子が準備できたと言える。

3. チタン酸バリウム微粒子の誘電特性

BaTiO_3 の誘電特性に関するサイズ効果の研究は、焼結体における誘電特性のグレインサイズ依存性や、薄膜における誘電特性の膜厚依存性に関するものがほとんどであった。これらの研究は、その材料を実用するうえでは重要であるが、前述したようにサイズ効果を解明するためには、微粒子の状態で誘電特性を評価し、誘電特性と粒子サイズの関係を明らかにする必要があると考えられる。

しかしながら、微粒子の誘電特性を有意な精度で測定する方法が報告されていなかったため、本研究では新しい評価法を開発する必要があった。われわれは、微粒子を液体に懸濁させたスラリーの誘電率測定と有限要素法によるモデル計算を組み合わせることにより、微粒子の誘電率を決定する方法を確立した。^{8),9)} その方法を用いて、合成した BaTiO_3 微粒子の誘電率を測定したところ、図 2 に示すような誘電率のサイズ依存性が得られた。^{8),10)} すなわち、粒子径 430 nm 以上では比誘電率は 1,600 程度で一定であるが、粒子径が 215 nm 以下になると粒子径の減少とともに誘電率は増加し、粒子径 140 nm 付近で約 5,000 にまで達することが明らかとなった。また、140 nm より小さくなると、粒子径の減少とともに誘電率は単調に減少し、粒子径 20 nm において比誘電率は 250 という値をとることがわかった。すなわち、われわれが合成した微粒子では 140 nm という粒子サイズで誘電率の極大をもつことが明らかとなった。

図 1 シュウ酸塩の 2 段階熱分解法により合成した BaTiO_3 ナノ微粒子の TEM 像。(TEM image of BaTiO_3 nanoparticle prepared by 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate.)

図 2 BaTiO_3 微粒子における誘電率の粒子サイズ依存性。(Particle size dependence of permittivity for BaTiO_3 fine particle.)

図3 BaTiO₃ ナノ粒子のXRD プロファイルフィッティング。(粒子径：(a) 85 nm, (b) 140 nm, (c) 430 nm.)
(XRD profile fitting for BaTiO₃ nanoparticles of (a) 85, (b) 140 and (c) 430 nm.)

4. 複合構造モデルによる微粒子構造の解析とサイズ効果の解明

誘電特性の粒子サイズ依存性の原因を解明するために、合成した微粒子の結晶構造について検討を行った。超微粒子では、回折線のブロード化やこれに伴うX線回折強度の低下のために、通常の実験室X線では正確な結晶構造の評価が困難である。そこで、われわれはシンクロトロン放射光実験施設 SPring-8 の高輝度放射光X線を用いて回折測定を行い、合成した微粒子の結晶構造を解析することにした。実験はBL02B2粉末X線回折ビームラインにて行い、入射X線は波長0.50 Åの高エネルギーX線とした。測定試料は粒子径20～430 nmの単結晶BaTiO₃微粒子とした。図3(a)～(c)の白丸で示すデータは、粒子径85 nm, 140 nm, 430 nmの粒子についての002, 200回折線付近のX線回折プロファイルを示している。粒子サイズが小さくなるほど、002, 200回折線の間の回折強度が大きくなっており、それぞれ非対称なピークであることがわかる。われわれはまず初めに、正方晶単相を仮定してリートベルト解析を試みたが、こういった非対称なピークは決し

図4 BaTiO₃ ナノ粒子の複合構造モデル。(Composite structure model of BaTiO₃ nanoparticle.)

て再現することはできず、正しく結晶構造を評価することができなかった。近年、BaTiO₃などの強誘電体微粒子の表面に立方晶層が存在するという報告^{11),12)}もあることから、続いてわれわれは、微粒子中に正方晶と立方晶の2相が混在すると仮定してリートベルト解析を試みた。¹³⁾確かに立方晶の存在を仮定したほうが仮定しない場合よりも、回折プロファイルのフィッティング精度が良いので、立方晶あるいはそれに近い構造の相が粒子内部に存在することが示唆される。しかしながら、正方晶と立方晶の2相を仮定しただけでは、回折プロファイルを完全に再現することはできず、この事実はBaTiO₃微粒子がより複雑な構造を有していることを意味している。そこでわれわれはサイズ効果の起源を明らかにするために、粒子表面付近のナノ構造についてより詳細に結晶構造解析を行うことにした。

本研究では、図4に示すような新しい粒子複合構造モデルを用いて、BaTiO₃微粒子の結晶構造解析を試みた。¹⁴⁾本モデルでは、BaTiO₃微粒子は(1)内部正方晶層、(2)格子歪傾斜層(Gradient-Lattice-Strain Layer, GLSL)、(3)表面立方晶層の3層構造で構成されると仮定している。ここで、GLSLは内部正方晶層(a 軸長： a_I , c 軸長： c_I)と表面立方晶層(a 軸長： a_{III})の格子ミスマッチ($a_I < a_{III} < c_I$)を緩和するための歪層である。このとき、GLSLの a 軸長(a_{II})は a_I から a_{III} へと変化し、 c 軸長(c_{II})は c_I から a_{III} へと変化する。GLSLを考慮したこのようなモデルを用いて構造解析を行う場合には、粒子中に含まれるすべての結晶格子を考慮して構造因子を計算し、回折パターンを考える必要がある。まず、図5に示すように粒子を結晶格子ごとに分割した場合、 m 列に並ぶ格子からの構造因子の合計は、特に00 l 回折の場合には次のように表せる。

図5 複合構造を有する微粒子の結晶構造因子の計算.
(Calculation of crystal structure factor for the fine particle with composite structure.)

$$F_m(00l) = \sum_{j,n} f_j \exp \left(2\pi i \frac{\sum c_{mn} + z_{mn,j} c_{mn}}{d} \right) \quad (1)$$

ここで f_j は j 番目の原子の原子散乱因子, c_{mn} は (m, n) 位置の格子の c 軸長, $z_{mn,j}$ は (m, n) 位置の格子に存在する j 番目の原子の原子座標 (z 軸方向) である. d はブラッグ条件で表される面間隔である. 続いて図中に示した m 列を含む円筒に対して構造因子を合計し, 同様の円筒を足し合わせることによって, 粒子全体からの $00l$ 回折の強度を近似的に次式で計算する.

$$I'(00l) \approx \sum_m A_m |F_m(00l)|^2 \quad (2)$$

$$A_m = 2\pi a_{m1} \sum_m a_{m1} + \pi a_{m1}^2 \quad (3)$$

a_{m1} は $(m, 1)$ 位置の格子の a 軸長である. 同様にして, $h00$ 回折の強度, $I'(h00)$ も計算できるので, $00l$, $h00$ 回折の強度は理論的に以下の式で表される.

$$I'_{calc} = 2I'(h00) + I'(00l) \quad (4)$$

実際の X 線回折プロファイルを解析する際には, 測定システム由来の回折線の広がりやバックグラウンド強度を考慮して, 計算強度は以下のようにして計算した.

$$I_{calc} \approx s\Phi I'_{calc} + y_b \quad (5)$$

ここで, s は尺度因子, Φ はガウス関数, y_b はバックグラウンド値である. この計算強度を複合粒子について計算する.

内部正方晶層, GLSL, 表面立方晶層を含むような複合粒子においては, 図4のように, 各格子の格子定数や原子座標は粒子中心からの距離の関数として表すことができる. このとき, GLSL において格子定数や原子の分率座標は線形に変化すると仮定した. こうして決定された各格子の格子定数や原子座標を用いて回折強度を計算し, これに

図6 内部正方晶層および表面立方晶層の格子定数の粒子サイズ依存性. (Particle size dependence of lattice parameters of inner tetragonal core (a_1 and c_1) and surface cubic layer (a_{III}).)

よって実測した X 線回折パターンをフィッティングすることにより, 粒子構造を最適化した. フィッティング時に最適化したパラメータは, 内部正方晶層の a 軸長 (a_1), c 軸長 (c_1), 表面立方晶層の a 軸長 (a_{III}), 粒子中心から GLSL までの距離 ($R_{I,II}$) および粒子中心から表面立方晶層までの距離 ($R_{II,III}$) である. 回折強度計算および非線形最小二乗法によるフィッティングは独自開発のプログラムコードで行った.

図3中に示した実線は 002 , 200 回折パターンをフィッティングした結果である. このように, GLSL を考慮した複合構造を導入することによって, 粒子径 $85 \sim 430$ nm の微粒子について X 線回折パターンを完全に再現できることがわかった. この結果は, BaTiO_3 微粒子が, 内部正方晶層, GLSL, 表面立方晶層の3層で構成されることを示唆している. また, 図6はフィッティングの結果得られた内部正方晶層と表面立方晶層の格子定数の粒子サイズ依存性である. 内部正方晶層の格子定数は粒子径によらずほぼ一定で, バルクの BaTiO_3 の格子定数の値とほぼ一致することがわかった. この結果は内部層がバルク層であることを示唆する. 一方, 表面立方晶層の格子定数も粒子径によらずほぼ一定であり, 粒子サイズによって各層の結晶構造は変化しないことが明らかとなった. 表面層は約 20 nm の BaTiO_3 微粒子と同程度の格子定数を有しており, バルクの BaTiO_3 よりも格子が膨張した構造をとっている. 図7は BaTiO_3 微粒子を構成する3層の厚さの粒子サイズ依存性を示している. 表面立方晶層の厚さは $10 \sim 15$ nm で粒子サイズによらずほぼ一定であることがわかった. この結果から微粒子全体が立方晶となる粒子径は $20 \sim 30$ nm であると予想でき, この粒子径が強誘電性の臨界径 (強誘電性が消失する粒子サイズ) であると解釈できる. 一般的に強誘電体の粒子サイズを小さくすると, 強誘電性が小さ

図7 内部正方晶層、GLSL、表面立方晶層の厚さの粒子サイズ依存性。(Particle size dependence of the thickness of inner tetragonal core, GLSL and surface cubic layer.)

図8 BaTiO₃微粒子における誘電率の粒子サイズ依存性のシミュレーション結果。(Simulation result of particle size dependence of permittivity for BaTiO₃ fine particles.)

くなると言われているが、これは粒子サイズを小さくすると表面立方晶層の体積割合が増えることに起因する。一方、GLSLの厚さは20～50 nmであり、粒子サイズに依存する結果となった。以上の結果から、各層の結晶構造は粒子サイズに依存せず、各層の体積割合のみが粒子サイズに依存することが明らかとなった。

続いて、得られた複合構造に基づいて、微粒子の誘電率について考えてみる。内部正方晶層は通常のBaTiO₃バルク層、表面立方晶層は常誘電体の低誘電率層であると考えられる。一方、GLSLは正方晶から立方晶へ連続的に構造が変わる構造傾斜層で両者の相転移の過渡的な構造を反映しきわめて高い誘電率を有すると推測している。バルクのBaTiO₃ではキュリー点で正方晶から立方晶に相転移する際、構造の変化に伴って誘電率が急激に増大する。このときの構造変化は、本研究で明らかになった粒子内部から表面への構造変化と類似している。したがって、GLSLは巨大な誘電率を有していることと期待できる。われわれは、BaTiO₃の粒子サイズを小さくするとソフトモード周波数が低下する現象を観察しており、¹⁵⁾ これはGLSLが巨

大な誘電率を有するためであると考えている。以上より、BaTiO₃微粒子の誘電率は、低誘電率層である表面立方晶層と高誘電率層であるGLSLの体積割合により支配され、これが誘電特性の粒子サイズ依存性の原因になっていると考えられる。実際に、3層の誘電率を仮定し微粒子全体の誘電率を計算すると、粒子径140 nmにおいて誘電率が極大を生じる現象を再現することができた(図8)。¹⁶⁾ また、表面立方晶層が薄い場合には、さらに誘電率を増加させることが可能であり、逆に表面立方晶層が厚い場合には、誘電率は粒子径の減少とともに単調に減少することが計算から予想できる。実際に、微粒子中の欠陥濃度が高く表面立方晶層が厚いような試料では、誘電率が粒子径の減少とともに減少することが確認されている。¹⁷⁾ GLSLの存在を考慮した複合構造モデルに基づくBaTiO₃のサイズ効果を説明できることが明らかとなった。

5. おわりに

本研究ではBaTiO₃微粒子の誘電特性の粒子サイズ依存性を検討し、最終的にその原因を解明することにより、これまで不明であったBaTiO₃のサイズ効果を解明した。BaTiO₃微粒子は内部正方晶層、格子歪の傾斜層(GLSL)、表面立方晶層の3層構造で構成され、この3層のバランスで誘電率が支配されていることが明らかとなった。

強誘電体の分野では最近、ドメイン構造制御や人工超格子薄膜による圧電特性や誘電特性の向上が報告されている。両者において興味深いのは、ドメイン構造においてはドメイン壁付近の格子歪が圧電特性や誘電特性を向上させる原因となり、人工超格子においては人工的に導入された格子歪が誘電特性を向上させる原因となっていることである。本研究でその存在が明らかになった微粒子におけるGLSLもこれらと似たような格子歪で、これが微粒子の誘電特性を向上させている原因であった。すなわち、特にペロブスカイト型の強誘電体においてこのような格子歪、ナノ構造が大きな可能性を秘めている。ナノ構造制御により人工的に物性の制御を行うためにも、強誘電体におけるナノ構造と物性の関係を明らかにしていくことが今後の重要な課題であると考えている。

謝 辞

本研究は鶴見敬章教授(東京工業大学大学院理工学研究科)、和田智志教授(山梨大学大学院医学工学総合研究部)との共同研究です。構造解析に際して、黒岩芳弘教授(広島大学大学院理工学研究科)、八島正知准教授(東京工業大学大学院総合理工学研究科)のご助言をいただきました。放射光X線回折測定は、SPRING-8 BL02B2ビームラインにて行いました。本研究を遂行するにあたり科学研究費による補助がありました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) K. Kinoshita and A. Yamaji: *J. Appl. Phys.* **45**, 371 (1976).
- 2) G. Arlt, D. Hwnnings and G. de With: *J. Appl. Phys.* **58**, 1619 (1985).
- 3) M. H. Frey, Z. Xu, P. Han and D. A. Payne: *Ferroelectrics* **206**, 337 (1998).
- 4) A. V. Polotai, A. V. Ragulya and C. A. Randall: *Ferroelectrics* **288**, 93 (2003).
- 5) T. Hoshina, Y. Kigoshi, S. Hatta, H. Takeda and T. Tsurumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 09KC01 (2009).
- 6) S. Wada, T. Suzuki and T. Noma: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103**, 1220 (1995).
- 7) S. Wada, M. Narahara, T. Hoshina, H. Kakemoto and T. Tsurumi: *J. Mater. Sci.* **38**, 2655 (2003).
- 8) H. Hoshina, H. Yasuno, S. Wada, H. Kakemoto and T. Tsurumi: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29**, 1207 (2004).
- 9) S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S. -M. Nam, H. Kakemoto and T. Tsurumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6188 (2003).
- 10) T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima and S. Wada: *J. Appl. Phys.* **99**, 054311 (2006).
- 11) K. Ishikawa and T. Uemori: *Phys. Rev. B* **60**, 11841 (2000).
- 12) S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, I. Yamashita and T. Atake: *Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1218 (2002).
- 13) T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, M. Yashima, K. Kato and M. Takata: *Key Engin. Mater.* **301**, 239 (2005).
- 14) T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa and T. Tsurumi: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192914 (2008).
- 15) T. Hoshina, H. Yasuno, H. Kakemoto, T. Tsurumi and S. Wada: *Ferroelectrics* **353**, 55 (2007).
- 16) T. Tsurumi, T. Hoshina, H. Takeda, Y. Mizuno and H. Chazono: *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **56**, 1513 (2009).
- 17) T. Tsurumi, T. Sekine, H. Kakemoto, T. Hoshina, S. -M. Nam, H. Yasuno and S. Wada: *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1337 (2006).

プロフィール

保科拓也 Takuya HOSHINA
 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻
 Graduate School of Science and Engineering, Tokyo
 Institute of Technology
 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8552, Japan
 e-mail: thoshina@ceram.titech.ac.jp
 最終学歴：2007年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了
 専門分野：誘電体・強誘電体、無機材料工学
 現在の研究テーマ：強誘電体微粒子・セラミックスのサイズ効果