

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760530

研究課題名（和文） 強誘電体ナノ粒子における粒子構造と誘電率

研究課題名（英文） Particle Structure and Dielectric Permittivity of Ferroelectric Nanoparticle

研究代表者

保科 拓也（HOSHINA TAKUYA）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80509399

研究成果の概要（和文）：

チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）微粒子の表面は粒子内部と異なる構造を持ち、粒子径が小さくなった場合には表面の効果によって誘電率が大きく変化する。粒子構造や誘電率は、欠陥濃度や化学組成に依存し、表面立方晶層が厚い微粒子ほど誘電率が低いことが明らかになった。強誘電体微粒子の誘電率における欠陥や不純物の効果は、粒子構造によって理解できることが本研究によって明らかとなった。

研究成果の概要（英文）

Surface structure of barium titanate (BaTiO_3) particle is different from inner structure, and the dielectric properties of BaTiO_3 nanoparticles depend on the particle structure. In this study, it was found that the particle structure and permittivity depended on defect concentrations and chemical composition. Low permittivity was due to the thick surface layer with low permittivity. The dielectric properties of ferroelectric fine particles were explained by their particle structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：強誘電体，サイズ効果，ナノ粒子，誘電率測定，粒子構造，X線回折，チタン酸バリウム，欠陥

1. 研究開始当初の背景

チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）微粒子は、積層セラミックスコンデンサ（MLCC）の主要原料として現在大量に使用されている。近年、MLCCの小型・高容量化の要請によって、MLCCを構成する誘電体層は急速に薄層化し、原料粉体も数十～数百ナノメートルの微粒子

が使用されるようになってきた。しかしながら、 BaTiO_3 の誘電率は粒子サイズ、欠陥、化学組成等により影響を受けるといわれている。このような現象は産業上非常に重要で、古くから経験的に知られていたにも関わらず、科学的に曖昧で解明には至っていなかった。近年、申請者らは不純物や欠陥濃度が極めて低い

BaTiO₃ ナノ粒子の合成に成功し、BaTiO₃ ナノ粒子における誘電率の粒子サイズ依存性が初めて明らかになった。また、粒子内の構造を精密に解析し、BaTiO₃ ナノ粒子が、内部正方晶層（バルク層）、格子歪の傾斜層(Gradient lattice strain layer, GLSL)、表面立方晶層の3層構造で構成されることを明らかにした。この複合粒子構造に基づくと、古くから不明であった BaTiO₃ の“サイズ効果”が説明できることも明らかになってきている。すなわち、誘電率測定および粒子構造の解析を通して、BaTiO₃ ナノ粒子の誘電率と粒子サイズの関係を明らかにすることができたといえる。本課題では、BaTiO₃ ナノ粒子で行なった議論をペロブスカイト型強誘電体について一般化すると共に、欠陥や不純物の効果についても明らかにし、最終的に誘電体ナノ粒子の開発指針の提案を目指した。

2. 研究の目的

本課題では、次の2項目を明らかにすることを目的とした。

- A) 強誘電体微粒子の粒子構造や誘電特性に与える欠陥の効果
- B) ペロブスカイト型強誘電体関連物質の粒子構造と誘電特性

まず、研究項目 A では、BaTiO₃ を対象とし、欠陥濃度の異なるサンプルについて、粒子構造や誘電特性の評価を行なった。すなわち、欠陥濃度が高くなった場合に、粒子構造がどのように変化するかを明らかにし、その構造に基づいて誘電特性の説明を試みた。

一方、研究項目 B では、純粋な BaTiO₃ に加え、チタン酸バリウムストロンチウム (Ba_xSr_{1-x}TiO₃, BST)、チタン酸バリウムカルシウム (Ba_xCa_{1-x}TiO₃, BCT) について、粒子構造および誘電率の検討を行なった。

最終的に、どのような粒子構造を持つとき、誘電特性が高いのかを明らかにし、誘電体ナノ粒子の開発指針の提案を目指した。

3. 研究の方法

(1) 微粒子の誘電率測定

微粒子の誘電率は、スラリーの複素インピーダンスをモデル解析することにより求めた。その概要を以下に示す。まず、微粒子をプロピレンカーボネート中に分散させ、粒子濃度 10 vol% のスラリーを作製した。このスラリーの複素インピーダンスを 1 kHz~10 MHz の周波数範囲で図 1 に示すような装置構成で測定した。このとき、スラリーの状態は微粒子

と液体のコンポジットと考えることができ、スラリーの複素インピーダンスは Maxwell-Wagner モデルで近似しても求めることが可能である。したがって、同モデルでスラリーの複素インピーダンスの周波数依存性を解析すれば、微粒子の誘電率や導電率を決定することができる。図 2 は解析の様子である。

Maxwell-Wagner 計算式中の微粒子の誘電率や導電率を変数パラメータとしてスラリーの複素インピーダンスを非線形最小 2 乗フィッティングし、微粒子の誘電率や導電率を決定した。この解析ソフトウェアの開発・改良は本研究で行なった。

(2) 微粒子の粒子構造解析

微粒子についての X 線回折プロファイルを図 3 に示したような粒子の複合構造モデルに基づいて解析を試みた。すなわち、強誘電体粒子が、内部正方晶層（バルク層）、格子歪の傾斜層(Gradient lattice strain layer, GLSL)、表面立方晶層の3層構造で構成されるというモデルである。本研究で扱うモデルにおいては、粒子内に格子定数の分布があるため、複雑な解析を要した。1つの粒子に含

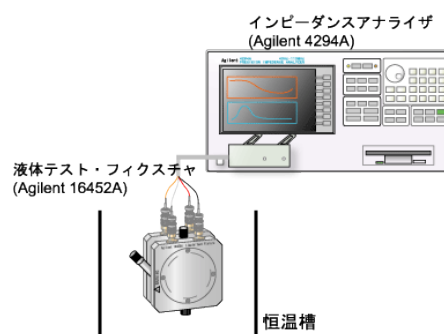


図 1 スラリーの複素インピーダンス測定

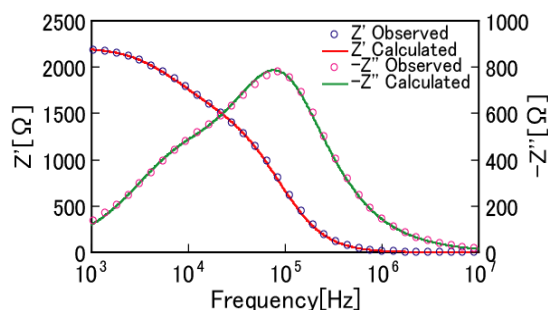


図 2 Maxwell-Wagner モデルによるスラリーの複素インピーダンスのフィッティング（低周波側，高周波側の緩和はそれぞれ微粒子，分散媒に起因する）

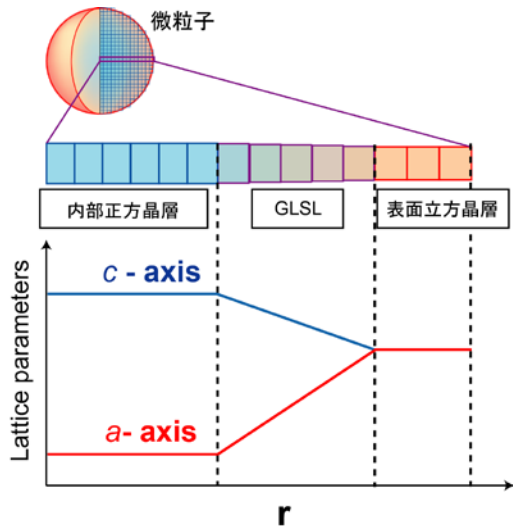


図3 BaTiO₃微粒子における粒子複合構造

まれる全ての結晶格子を仮想的に組み上げ、結晶構造因子を全て足し合わせることで、X線回折強度を計算し、それをもって解析を行った。

純粋な BaTiO₃ で確認された粒子複合構造が、欠陥濃度が高くなった場合にどのように変化するのかを明らかにした。また、得られた粒子構造に基づいて誘電特性が説明できるかどうか議論した。さらに、BST, BCTについても、粒子構造および誘電率の検討を行ない、組成による両者の特徴を明らかにした。

4. 研究成果

(1) BaTiO₃微粒子の誘電特性と粒子構造に与える欠陥の影響

様々な合成法で作製した BaTiO₃ 微粒子を準備し、それらの誘電率を測定した。図4は水熱法(A-1)、固相法(B-1, B-2)、シュウ酸塩の2段階熱分解法(C-1)を用いて作製した BaTiO₃ 微粒子の誘電率の粒子サイズ依存性である。A-1は格子内OH基を多く含むこと、B-1は欠陥濃度が低いこと、B-2はBa欠損であること、C-1は不純物・欠陥濃度が極めて低いことが、それぞれの特徴である。合成法やそれに伴う欠陥濃度によって、誘電率が明らかに異なることがわかった。OH基などの欠陥を粒子内に多く取り込んでいる水熱法で作製した微粒子(A-1)の誘電率は、固相法で作製した微粒子(B-2)の誘電率よりも小さな値となっている。また、粒子サイズの減少とともに誘電率が単調減少する。一方、不純物や欠陥濃度が極めて低いシュウ酸塩の2段階熱分解法由来の微粒子(C-1)は誘電率が非常に大きく、100 nm

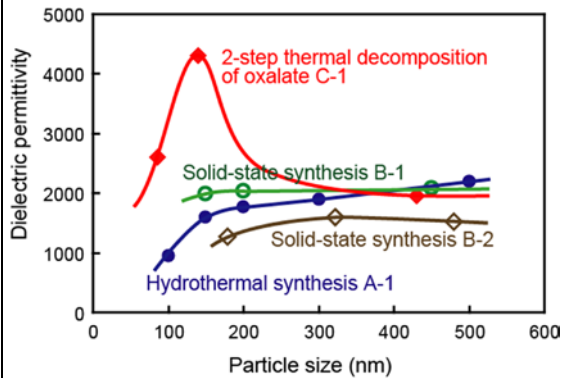


図4 様々な合成法で作製した BaTiO₃ 微粒子の誘電率の粒子サイズ依存性

付近の粒子サイズで誘電率の極大を示すことがわかった。また、Ba欠損であるB-2は他の微粒子に比べて誘電率が低いことが明らかになった。

これらの微粒子について粒子構造の解析を行った結果、表面立方晶層の厚さに関して、図5のような結果を得た。すなわち、水熱法で作製した微粒子(A-1)やBa欠損である微粒子(B-2)では表面立方晶層が比較的厚い。一方、2段階熱分解法由来の微粒子(C-1)では表面立方晶層が薄いことがわかった。表面層の厚さは欠陥濃度に関係し、欠陥濃度が高いほど、表面層が厚くなっているといえる。また、図6は内部正方晶層について正方歪 c/a 比を求めた結果である。この場合も、A-1, B-2では c/a 比が小さく、これは結晶内部に欠陥が多いためであると考えられる。これは、内部正方晶層の結晶化度が低いことを意味する。一方、結晶内部に欠陥が少ないB-1やC-1では c/a 比の値は粒子サイズに因らずバルク値にほぼ等しいことがわかった。

過去の研究と照らし合わせると、表面立方晶層は低誘電率層として機能していると考えられる。したがって、厚い表面立方晶層を有する場合には誘電率は低下すると考えられる。また、内部正方晶層の c/a 比が低い、すなわち結晶化度が低い場合も、微粒子の誘電率は低いと考えられる。欠陥濃度が高い場合には、表面立方晶層が厚く、結晶化度が低いために、誘電率が低いのである。逆に、欠陥濃度を極力低減することで、表面立方晶層が薄く、内部正方晶層の結晶化度が高いようなナノ粒子を作製することができれば、誘電率が向上する可能性がある。

以上より、BaTiO₃微粒子の誘電率と粒子構造には関係があり、欠陥の効果についても、それらの関係を考慮することにより議論が可能であることが明らかとなった。

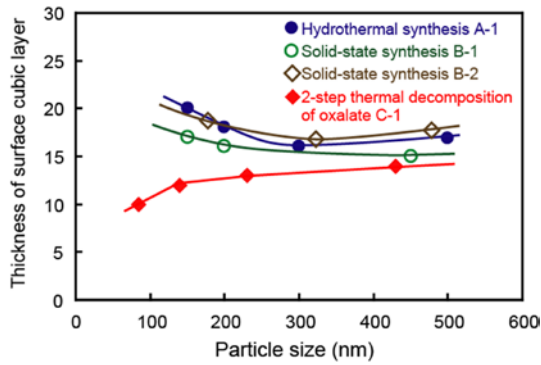


図 5 様々な合成法で作製した BaTiO₃ 微粒子の表面立方晶層の粒子サイズ依存性

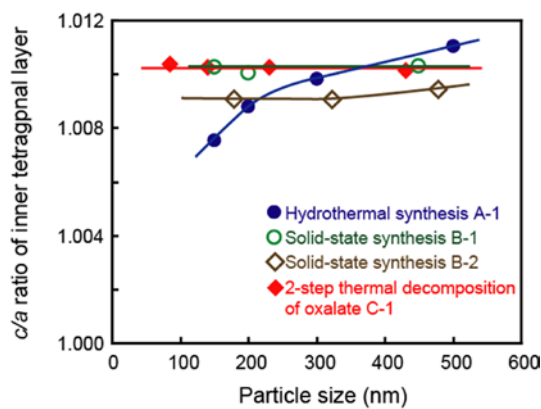


図 6 様々な合成法で作製した BaTiO₃ 微粒子の内部正方晶層の正方歪(c/a)

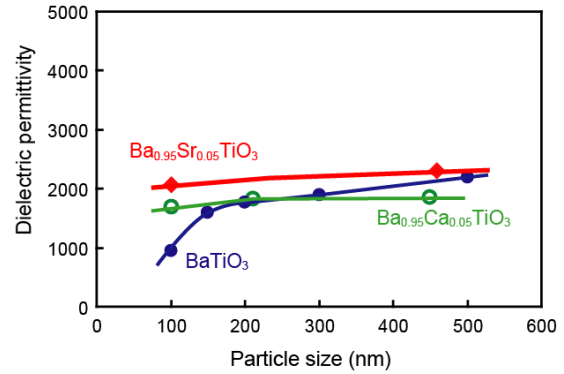


図 7 BaTiO₃ 系微粒子の誘電率の粒子サイズ依存性

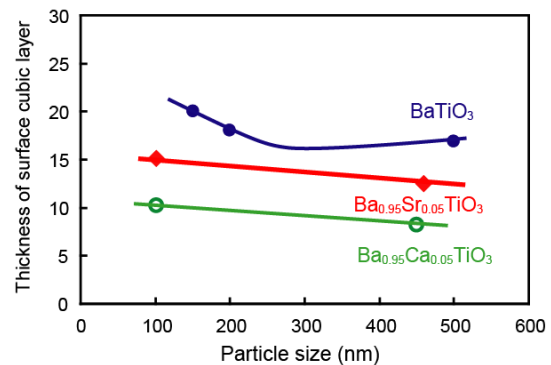


図 8 BaTiO₃ 系微粒子の表面立方晶層の粒子サイズ依存性

(2) ペロブスカイト型強誘電体関連物質の粒子構造と誘電特性

純粋な BaTiO₃ に加え、チタン酸バリウムストロンチウム (Ba_xSr_{1-x}TiO₃), チタン酸バリウムカルシウム (Ba_xCa_{1-x}TiO₃) について、粒子構造および誘電率の検討を試みた。図 7 は BaTiO₃, Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃, Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃ についての誘電率の粒子サイズ依存性である。なお、様々な分析結果により、これらの粒子の欠陥濃度は粒子径が近い範囲ではほぼ同等であると考えている。この結果から、BST, BCTの方が純粋な BaTiO₃よりもサイズ効果による誘電率の低下が少ないことがわかる。

また、これらの微粒子について粒子構造の解析を行なった結果、表面立方晶層の厚さに関して、図 9 のような結果を得た。すなわち、BST, BCT では比較的 surface cubic layer の厚さが薄いことがわかった。すなわち、Sr や Ca の添加によって表面層の厚さを制御できる可能性が示唆された。今後微粒子における添加物の効果についてさらに詳しく調査し、欠陥の効果に

ついては検討を行なうことによって、微粒子の誘電率を粒子構造によって理解できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Takuya Hoshina, Tsutomu Furuta, Youichi Kigoshi, Saki Hatta, Naohiro Horiuchi, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Size Effect of Nanograined BaTiO₃ Ceramics Fabricated by Aerosol Deposition Method, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, 09MC02-1~5, 2010, 査読有

②Youn-Kyu Choi, Takuya Hoshina, Hiroaki Takeda, Takashi Teranishi, Takaaki

Tsurumi, Effects of oxygen vacancies and grain sizes on the dielectric response, Appl. Phys. Lett., Vol. 97, 212907-1~3, 2010, 査読有

③保科拓也、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、日本結晶学会誌、Vol.51、300-305、2009、査読有

[学会発表] (計 9 件)

①Takuya Hoshina, Hiroaki Takeda, and Takaaki Tsurumi, Domain-wall Contribution to Dielectric and Piezoelectric Properties of Fine-grained BaTiO₃ Ceramics, ICC 3, 2010.11.17, Osaka, Japan

② Takuya Hoshina, Saki Hatta, Yoichi Kigoshi, Tsutomu Furuta, Hiroaki Takeda, and Takaaki Tsurumi, Size Effect on Dielectric and Piezoelectric Properties of BaTiO₃ Ceramics, CICMT 2010, 2010.4.21, Chiba, Japan

③保科拓也、武田博明、鶴見敬章、チタン酸バリウム微粒子の誘電特性と粒子構造に与える欠陥の影響、日本セラミックス協会 2010 年会、2010.3.23、東京

④Takuya Hoshina, Youichi Kigoshi, Saki Hatta, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Size Effect and Domain-Wall Contribution of Barium Titanate Ceramics, IMF-ISAF 2009, 2009.8.26, Xi'an, China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保科 拓也 (HOSHINA TAKUYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80509399